Série A N° 2598
N° d'ordre : 3470

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

M. Guy MESNARD
Agrégé de l'Université
Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Lyon

1re THÈSE :

Contribution à l'Etude des Cathodes à la Thorine

2e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 Juin 1952, devant la Commission d'Examen

MM. G. RIBAUD — Président
P. JOB
P. GRIVET
G. DÉJARDIN (invité) — Examinateurs

1952

Série A,
N° 2598
N° d'ordre:
3470

THESES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences
Physiques

par

M. Guy MESNARD
Agrégé de l'Université
Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Lyon

1ère THESE : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CATHODES A LA THORINE.

2ème THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 5 Juin 1952 devant la Commission d'Examen

MM.	G. Ribaud	Président
	P. Job	Examinateurs
	P. Grivet	
	G. Déjardin (invité)	

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Doyen .... M.A. Chatelet

PROFESSEURS

G. Julia	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
A. Denjoy	T	Théorie des Fonctions
L. Lutaud	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. Darmois	T	Enseignement de Physique
Robert Lévy	T	Physiologie comparée
Mme Ramart-Lucas	T	Chimie Organique
Foch	T	Mécanique Physique et expérimentale
Pauthenier	T	Electrotechnique générale
De Broglie	T	Théories physiques
Job	T	Chimie Générale
Prenant	T	Anatomie et Histologie comparées
Combes	T	Physiologie végétale
Garnier	T	Géométrie supérieure
Pérès	T	Mécanique des fluides et applications
Laugier	T	Physiologie générale
Toussaint	T	Technique Aéronautique
M. Curie	T	Physique (P.C.B.)
G. Ribaud	T	Hautes températures
Chazy	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste
Croze	T	Physique théorique et physique céleste
Dupont	T	Théories chimiques
Valiron	T	Calcul différentiel et calcul intégral
Barrabé	T	Géologie structurale et géologie appliquée
Vavon	T	Analyse et mesures chimiques
G. Darmois	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique
Jacques Bourcart	T	Géographie physique et Géologie dynamique
Aubel	T	Chimie biologique
Mme Joliot-Curie	T	Physique Générale et Radioactivité
Plantefol	T	Botanique
Cabannes	T	Recherches Physiques
Grassé	T	Evolution des êtres organisés
Prévost	T	Chimie organique
Bouligand	T	Application de l'analyse à la Géométrie
Chaudron	T	Chimie appliquée
Wyart	T	Minéralogie
Teissier	T	Zoologie
Mangenot	T	Biologie végétale
P. Auger	T	Physique quantique et relativité
Monnier		Physiologie Générale
Piveteau	T	Géologie

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Rocard	T Physique
H. Cartan	T Mathématiques (E. N. Supérieure)
Schaeffer	T Physiologie des fonctions
Laffitte	T Chimie générale
Favard	T Mécanique Générale
Coulomb	T Physique du globe
Mlle Cousin	T Biologie animale (P. C. B.)
Chrétien	T Chimie minérale
P. Drach	T. Zoologie
Kastler	T Physique
Chatelet	T Arithmétique et théorie des nombres
Ephrussi	T Génétique
Wurmser	T Biologie physico-chimique
Bauer	T Chimie-Physique
Rivière	T Géologie (P. C. B.)
Gautheret	T Biologie Végétale (P. C. B.)
Lucas	Physique
A. Thomas	T Evolution des êtres organisés
Arnulf	Optique appliquée
Max Morand	Physique
Soleillet	Physique
Fortier	T Mécanique expérimentale des fluides
Danjon	T Astronomie
Fromageot	T Chimie biologique
Laporte	T Physique générale et Radioactivité
Janet	Mathématiques générales
Petit	T Biologie maritime
Queney	T Météorologie et dynamique atmosphérique
Gallien	Biologie animale (P. C. B.)
Eichhorn	Biologie végétale (P. C. B.)
de Cugnac	Biologie végétale (P. C. B.)
Mlle Cauchois	T Chimie-Physique
Thellier	Physique du globe
Audubert	Electrochimie
L'Héritier	Génétique
Grivet	T Radio-Electricité
Poncin	Mécanique des fluides
Thiry	T Mécanique appliquée
Dubreil	Mathématiques générales
Quelet	Chimie (P. C. B.)
Cagniard	Géophysique appliquée
Champetier	Chimie appliquée
Cuvillier	Géologie structurale et Géologie appliquée
Jung	Pétrographie
Trillat	Physique (P. C. B.)
Wiemann	Chimie (P. C. B.)
Lichnerowicz	Mathématiques générales
Jacquinot	Physique (P. C. B.)
Vassy	Physique de l'atmosphère
Destouches	Théories physiques

M. Pruvost	T Géologie
Amiel	Chimie (P. C. B.)
Hocart	Minéralogie
Macheboeuf	Microbiologie
J.-P. Mathieu	Physique (P. C. B.)
Couteaux	Biologie animale (P. C. B.)
May	Biologie animale (P. C. B.)
Choquet	Calcul différentiel
Feldmann	Biologie (P. C. B.)
Guinier	Physique (P. C. B.)
Jost	Biologie

Secrétaire ... Ch. Monier

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CATHODES A LA THORINE

TABLE DES MATIERES

Avant-propos 1
Introduction 2
Ch. I - Préparation des cathodes 4
I-Traitements préalables du support 4
Dégraphitage 4
Polissage 6
II-Préparations au trempé, au pinceau, au pistolet 8
III-Revêtement par cataphorèse 8
Emploi de solutions colloïdales de thorine ... 9
Utilisation de suspensions de thorine 11
Ch. II- Quelques aspects et mécanismes de l'électrophorèse 17
I-Théorie des dépôts 18
II-Polarisation des électrodes 19
III-Influences de la tension, du diamètre du fil et de la composition du bain 26
Influence de la tension 28
Influence du diamètre du fil 30
Forme des caractéristiques 31
Influence de la composition du bain 35
Effets de la sédimentation 35
Ch.III- Tubes expérimentaux. Détermination de la température 38
I-Préparation des tubes expérimentaux 38
II-Mesure de la température et mesures annexes .. 40
Pyrométrie du tungstène 42
III-Variations de température le long de la cathode45
Ch. IV- Evolution physico-chimique et structurale de la cathode 50
I-Propriétés physiques et chimiques de la thorine50
II-Evolution structurale 52
Examen aux rayons X 54
Ch. V - Evolution des grandeurs électriques caractérisant la cathode 60
I-Phénomènes fondamentaux 60
II-Aspects particuliers 66
Influence de l'épaisseur du revêtement 66
Influence de la durée des traitements et du passage du courant 69
Comportement d'une cathode stabilisée 71
Influence du support 72
Utilisation de prises de potentiel 74
Ch. VI- Propriétés rayonnantes et optiques 76
I-Pouvoir émissif monochromatique 76

Phénomènes fondamentaux 77
Influence du frittage dans l'hydrogène 79
Influences de l'épaisseur et de la nature du support 80
Facteur de réflexion ..... 81'
II-Emissivité spectrale et émissivité totale ..... 81'
Influence de la grosseur des grains 85
Spectre d'émission 86
Ch.VII- Propriétés thermioniques 88
Tubes expérimentaux 89
I-Activation 90
Corrélation avec les propriétés déjà étudiées . 94
II-Constantes de l'émission 97
Comportement d'une cathode avant et après stabilisation 99
Influence de l'épaisseur 102
III-Aspects particuliers 108
Emission en régime pulsé 108
Influence des gaz 109
Ch.VIII-Evolutions au cours du temps avec et sans extraction de courant 112
I-Evolution thermique 113
Evaporation du thorium 118
Evaporation de la thorine et vie de la cathode.119
II-Influence du passage du courant 120
Activation par le passage du courant 120
Influence du passage du courant 127
III-Variations de température dues au passage du courant 133
Ch. IX- Forme des caractéristiques et mécanisme de l'émission thermionique 138
I-Forme des caractéristiques 138
Etude aux potentiels retardateurs 139
Loi de Langmuir 143
Effet Schottky 148
II-Structure semi-conductrice des cathodes à la thorine 151
Formules théoriques 153
Interprétation de nos résultats 156
Ch. X - Conductivité aux faibles densités de courant et phénomènes connexes 169
I-Technique expérimentale 170
Tubes expérimentaux 170
Mesure de la résistance 171
Mesure de la f.é.m. thermoélectrique 172
Mesures en courant alternatif 173
Effets particuliers 174
Mesure de la conductivité thermique 175
II-Résultats 176
Conductivité électrique 176

Effet thermoélectrique 180
Etude en courant alternatif 183
Activation par le passage du courant 185
Ch. XI- Conductivité aux fortes densités de courant 190
I-Passage d'un courant inverse 190
II-Utilisation d'une prise de potentiel 194
Résumé et Conclusion 202

A MES PARENTS

A MA FEMME

A M. le Professeur G. DEJARDIN

Directeur de l'Institut de Physique Générale
de la Faculté des Sciences de Lyon

Ce travail a été effectué pendant les années universitaires 1949-1950 et 1950-1951 à l'Institut de Physique Générale de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la Direction de M. le Professeur G. Déjardin. Désirant y équiper un laboratoire d'étude des émissions électroniques et des processus électroniques et ioniques dans l'état solide, nous avons mis progressivement en place des dispositifs variés qui nous ont permis de jeter quelque lumière sur les propriétés de la thorine. Nous avons réalisé des expériences relativement simples mais conduites avec toutes les précautions nécessaires et exploitées au maximum.

Nous tenons à remercier M. le Professeur G. Déjardin à qui nous devons beaucoup et qui m'est intéressé de très près à ce travail, qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude. Nous remercions d'autre part M. le Professeur G. Ribaud, Membre de l'Institut, qui a bien voulu suivre ces recherches et présenter à l'Académie des Sciences quelques résultats. Nous remercions enfin MM. Laffargue et Givord, ingénieurs à la Société des Lampes Foton, notre collaborateur direct M. Uzan, le personnel de l'Institut de Physique Générale et nos collègues qui nous prêtèrent leur appui.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

CHAPITRE I

PREPARATION DES CATHODES

I- TRAITEMENTS PREALABLES DU SUPPORT.

Pour obtenir les fils de tungstène on passe les barreaux [illegible] car la présence de carbone peut modifier les conditions d'activa- [illegible] pas unis; on y voit les traits dûs à la filière (qui de plus a conduit à une structure cristalline superficielle fibreuse); il convient souvent de les polir.

Dégraphitage.

La couche noire de graphite est loin d'être continue et [illegible] cassant (évolution de la cristallisation).

Les méthodes classiques sont au nombre de trois.

1) Dégraphitage par la soude.

Cette méthode est très efficace: on admet que la [illegible] donne un tungstate soluble avec le tungstène [illegible] vé par frottement [illegible] distillée bouill[illegible] un chauffage [illegible] [illegible] verdit, gonfle et devient friable).L'inconvénient du dégraphitage

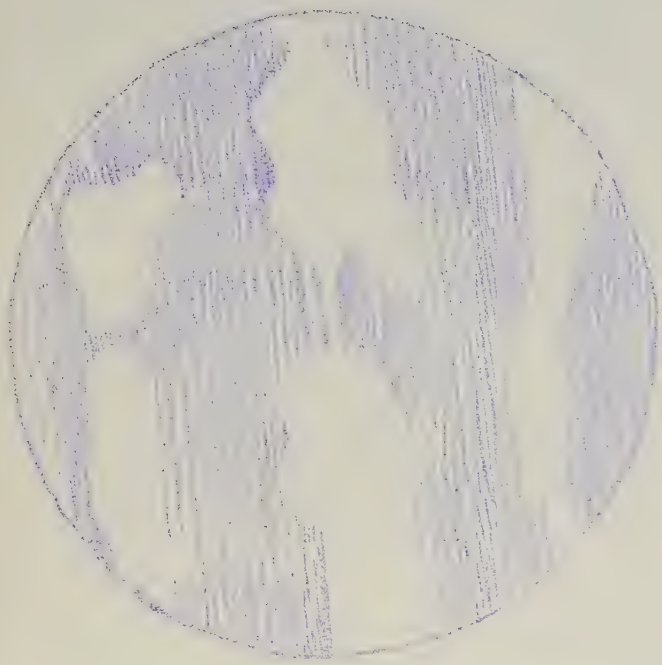


Fig. 1

Fig. 2

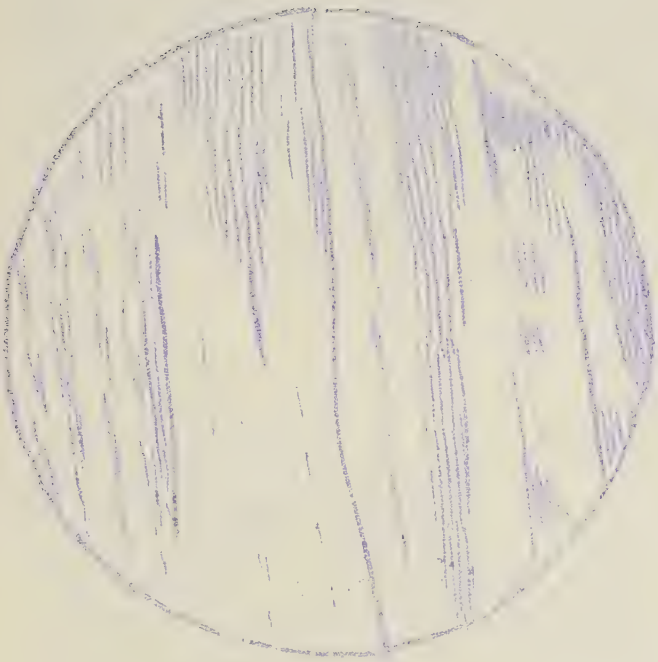


Fig. 3

Fig. 4

par la soude est précisement qu'elle rouge le tungstène, de sorte qu'il faut éviter une action trop intense et trop longue; toutefois pour les fils très fins, on peut être obligé de les maintenir dans la soude ou la potasse concentrées et bouillantes pendant une demi-heure et de laver ensuite par un jet d'eau après feutrage sur de la poudre de tungstène. Pour les gros fils on peut remplacer la soude par le nitrite de sodium fondu dont l'attaque très violente est tempérée par du nitrate.

2) Dégraphitage par l'hydrogène.

Le chauffage dans l'hydrogène vers 1000° est un procédé courant de nettoyage de beaucoup de métaux; on obtient également ainsi le dégraphitage plus régulièrement qu'avec la soude. On a intérêt à employer de l'hydrogène humide (on empêche la formation de carbure de tungstène), mais alors il ne faut pas dépasser 1000° ni un certain degré d'humidité, sinon des cavures d'hydrogène se forment et souillent le fil. On peut aussi utiliser le chauffage vers 1500° dans un courant d'azote contenant 0,5 % d'oxygène; le graphite est brûlé et les oxydes de tungstène se volatilisent.

Les fils utilisés dans la suite ont été généralement dégraphités par un traitement modéré à la soude suivi d'un traitement dans l'hydrogène sec vers 1500°; les fils, tendus par un poids pendant l'opération, restaient ensuite bien rectilignes. La Figure 3 est une micrographie d'un fil dégraphité.

3) Dégraphitage électrolytique.

On opère quelquefois en prenant le tungstène comme anode dans l'électrolyse d'une solution saturée de sulfate de sodium; il se produit une pellicule brune d'oxyde presque isolante (qui fait décroître très vite le courant électrolytique); on la dissout dans une solution concentrée et bouillante de potasse, il ne reste plus qu'à laver le fil.

Nous avons surtout envisagé le cas où l'électrolyse est la soude. Lorsque le tungstène est cathode il est le siège d'un abondant dégagement d'hydrogène et la soude le graphite est partiellement enlevé; l'action anodique est plus efficace: l'oxygène naissant agit sur le tungstène, et, puisque on est en milieu alcalin, il se forme un tungstate soluble.

Polissage.

Le polissage du tungstène ne sert pas seulement à rendre le fil uni; il constitue une amorce de destruction du fil et il est par suite la première phase dans la réduction du diamètre d'un fil et la préparation d'une pointe. Il intéresse aussi les métallographistes, car il met à nu la véritable structure du tungstène (c'est ainsi que l'on a pu obtenir la micrographie de la figure 1); mais les procédés habituels de polissage, à l'exception du traitement à l'eau oxygénée, sont peu commodes pour le tungstène(3). L'agent le plus efficace est le nitrite de sodium: si on plonge un fil de tungstène dans un bain fondu de nitrite, son diamètre diminue progressivement et l'on peut obtenir ainsi

des fils de diamètre inférieur à 0,01 mm ou des pointes. Le ferricyanure de potassium et le persulfate d'ammonium ont une action beaucoup plus lente. Celle du nitrite ne conduit à un fil de section uniforme que si le traitement est effectué très rapidement; un mélange de nitrite et de nitrate de sodium fondus donne en général de meilleurs résultats.

L'action anodique dans l'électrolyse de la soude donne des phénomènes analogues à ceux qui ont été observés par Jacquet (4) dans le cas du polissage électrolytique du cuivre (l'électrolyte était alors un acide, l'acide phosphorique, puisque l'oxyde de cuivre est basique). Si l'on modifie les conditions de l'électrolyse pour des électrodes et un bain donnés en déplaçant le curseur du rhéostat R (fig. 5), les valeurs correspondantes de V et I se traduisent par une courbe du genre de celle de la figure 6, qui correspond à un bain concentré et à 2 électrodes de tungstène. Elle est caractérisée par l'existence de paliers où le courant varie très peu; une partie telle que CD à résistance négative est décrite spontanément sans toucher au rhéostat R. Une telle courbe a déjà été interprétée par Jacquet à partir de l'existence d'une couche anodique (ici blanchâtre) qui peut dans certains cas être presque isolante. Pour avoir un bon polissage, il faut se placer dans une région où I varie peu avec la tension; pour se maintenir au point de fonctionnement convenable, il faut manœuvrer quelque peu le rhéostat pendant la durée du polissage, inconvénient qui peut être évité par l'emploi d'une faible résistance en parallèle sur la cuve (5). Ajoutons que la couche anodique met un certain temps à se former et à se modifier (quelques dizaines de secondes).

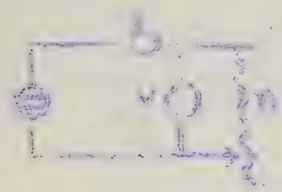


fig. 5

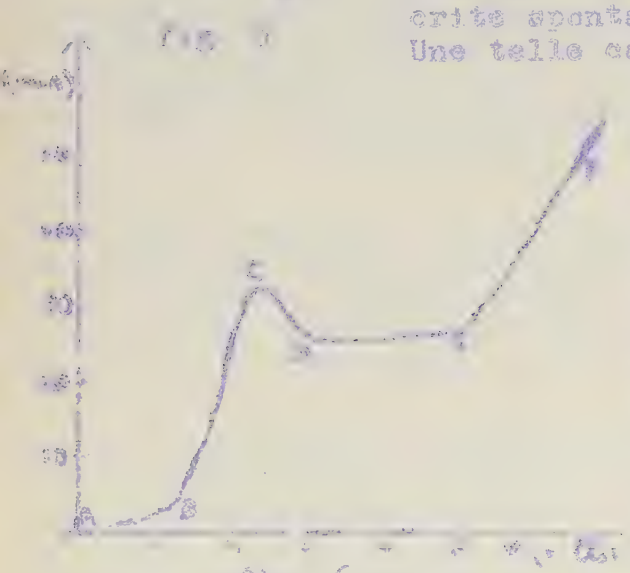


fig. 6

Le polissage électrolytique ainsi réalisé est assez lent et facilement réglable. Dans les conditions où il est bon, l'oxygène ne se dégage pas à l'anode, s'il se dégage le fil devient moins brillant. Celui se hérisse aussi lorsque les conditions ne régulières provoquent de la [illegible] de bulles d'oxygène qui empêchent momentanément l'attaque aux points où elles se trouvent. D'autre part tous les paliers et toutes les régions d'un palier ne sont pas équivalents. Ainsi qu'avec des valeurs de V trop faibles, nous avons observé que le fil restait mat et grisâtre, l'attaque étant très irrégulière. L'orientation de l'anode a aussi une influence. Le poli n'apparaît d'ailleurs bon que pour un grandissement moyen, au-delà les traînées se manifestent (cf. fig. 4 où le grandissement était d'environ 1000).

II- PREPARATION AU TREMPE AU PINCEAU, AU PISTOLET.

Le dépôt de thorine sur le support peut être obtenu par les procédés classiques: trempage, badigeonnage, aspersion, électrophorèse. Chaque méthode a des inconvénients bien connus: faible adhérence des revêtements au trempé, irrégularité des revêtements au pinceau, perte de matière pour les revêtements au pistolet, instabilité des suspensions catapharétiques. Les trois premières méthodes présentent une certaine analogie et ont été utilisées ,notamment celle du pinceau, par Wright et Weinreich. Nous les avons nous-même essayées en opérant comme pour les cathodes à oxydes ordinaires avec comme liants de la thorine divers collodions, en particulier un collodion épais (10 % de fulmicoton dans l'acétate d'amyle) et un collodion spécial pour cathodes beaucoup moins épais et rendu soluble dans l'alcool,dont la composition était la suivante: acétate d'amyle: 1300 cm3, alcool méthylique pur: 1200 cm3, oxalate d'éthyle: 150 cm3, collodion 10 % à l'acétate d'amyle: 300 cm3. Nous avons en outre utilisé un collodion léger dont la composition était la suivante: nitrocellulose: 50 g, acétate de butyle: 1200 cm3, alcool butylique: 1200 cm3.

On doit utiliser un collodion de moins en moins épais à mesure que l'on passe de la méthode du trempé à celle du pinceau et à celle du pistolet.Cette dernière est la plus intéressante: la composition du bain, la pression du jet, le réglage du pistolet et sa distance au fil ont une grande importance si l'on veut obtenir une bonne dispersion et un dépôt régulier qui ne soit pas formé de gouttelettes juxtaposées (comme lors d'un dépôt humide sur un fil trop voisin du pistolet). La tenue est excellente après quelques dizaines de secondes de séchage et l'aspect est glacé.Il faut d'ailleurs utiliser le moins possible de collodion, sinon, lorsque le fil sera chauffé dans le vide, le dépôt se détachera par morceaux du support à la suite d'une décomposition explosive du collodion. De toutes façons cette méthode présente de nombreux inconvénients; elle nous a permis toutefois d'obtenir sur des surfaces planes des dépôts se détachant facilement et fournissant des feuilles de thorine dont l'aspect peut aller de celui du parchemin le plus épais à celui du papier le plus mince.

Les propriétés liantes du collodion peuvent être utilisées autrement: un dépôt ayant été réalisé sans collodion, une aspersion ou un trempage dans le collodion lui donnent une excellente tenue après séchage. C'est ainsi que nous trempions quelquefois nos dépôts électrophorétiques dans un collodion épais, il n'en résulte pas de perturbation autre que le noircissement sous l'effet du chauffage.

III- REVETEMENT PAR CATAPHORESE

Des dépôts cataphorétiques sont couramment employés pour l'isolement des éléments de chauffage des cathodes à chauffage indirect et pour le revêtement des cathodes en forme de ruban (le revêtement est en effet à toutes façons uniforme).On a aussi essayé de déposer par cataphorèse les carbonates servant à préparer

les cathodes à oxydes ordinaires (6). Deux problèmes se posent pour l'obtention de dépôts réguliers et adhérents: choix du bain de cataphorèse, choix des conditions de la cataphorèse. Les bains que nous avons envisagés sont de 2 sortes: ceux où la thorine se trouve sous une forme colloïdale et ceux où elle se trouve à l'état de suspension.

La cuve à cataphorèse (fig. 7) comprend une anode cylindrique de nickel pur (préalablement nettoyé dans l'hydrogène à 1000°) de 4 cm de diamètre environ (le nickel a été choisi parce qu'il donne peu d'ions parasites). Le fil de tungstène constituant la cathode avait dans nos essais 0,15 mm de diamètre, il est placé suivant l'axe vertical du cylindre et suspendu à une potence; connaissant la longueur immergée de tungstène, qui sera toujours de 15 mm, on pourra déduire des valeurs des courants que nous indiquerons celles des densités de courant. Les dépôts envisagés ont des épaisseurs de quelques dizaines de microns; ils ont été examinés au microscope métallographique éclairé en lumière tangentielle (grandissement 72,5). La figure 8 représente le fil de tungstène (non poli) utilisé.

Emploi de solutions colloïdales de thorine.

Il existe diverses formes colloïdales de la thorine (7). En particulier la thorine anhydre, lorsqu'elle a été préparée par calcination modérée (spécialement à partir de l'oxalate ou de l'hydroxyde) et surtout lorsqu'elle a subi un traitement thermique préalable dans l'hydrogène, donne avec l'acide chlorhydrique, après une série d'évaporations avec un peu de cet acide ou d'acide azotique, un liquide sirupeux qui se dissout dans l'eau en donnant une solution opalescente, coagulée par les acides et les sels, dans laquelle la thorine est partiellement à l'état colloïdal (elle se dissout d'ailleurs très mal dans les acides, les bases ou les sels). On a émis l'hypothèse que les particules colloïdales seraient un métaoxyde de thorium Th_2O_3; il s'agit plutôt d'oxyde ordinaire plus ou moins polymérisé avec changement de valence (donnant facilement des composés d'addition solubles), un oxyde moins condensé donne après une calcination poussée une solution ordinaire avec formation de chlorure ou de nitrate. D'autre part l'hydroxyde de thorium peut former des solutions colloïdales; par exemple la décomposition du nitrate de thorium par l'ammoniaque dilué en excès donne après lavage énergique du résidu jusqu'à élimination complète de l'ammoniaque, une fine suspension précipitée par les électrolytes; on obtient une solution colloïdale plus stable en ajoutant à l'hydroxyde du chlorure de thorium. On peut également peptiser l'hydroxyde par le sucre, la glycérine, diverses dextrines.

Ces solutions colloïdales, difficiles à préparer, sont assez instables, les dépôts électrophorétiques obtenus sont irréguliers et un peu gélatineux. La figure 9 montre un dépôt en flocons épars obtenu après peptisation par l'acide chlorhydrique et rinçage à fond pour éliminer l'excès d'électrolyte; en prolongeant la durée de l'électrophorèse, les nouvelles particules viennent se

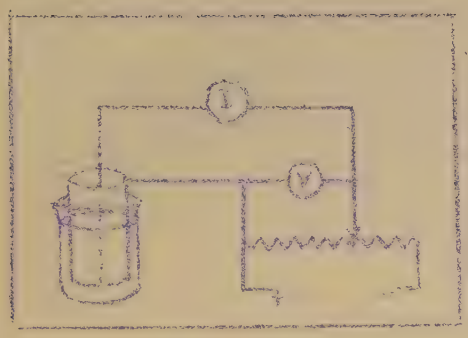


Fig. 7

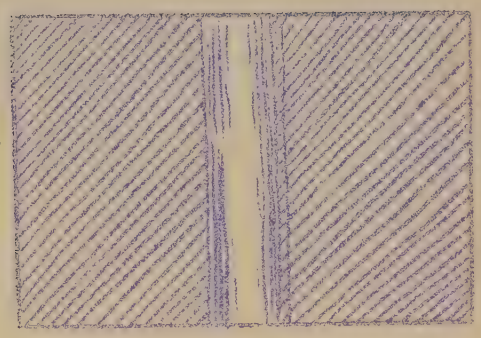


Fig. 8

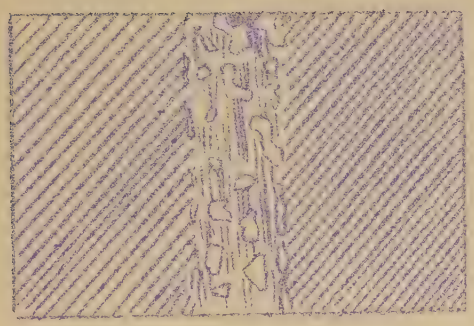


Fig. 9

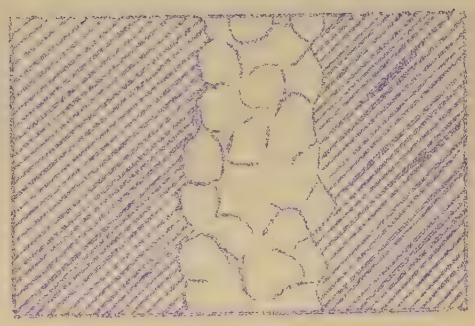


Fig. 10

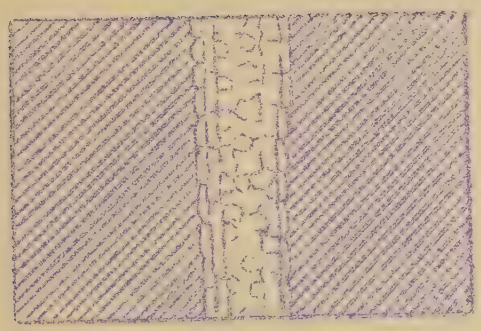


Fig. 11

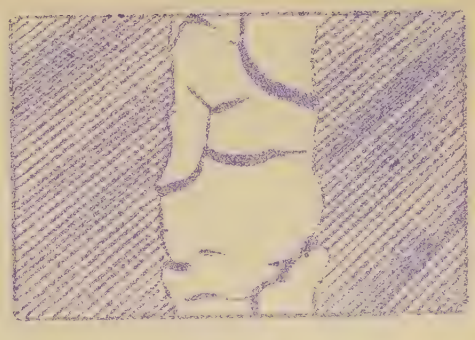


Fig. 12

lisar sur les deux dépôts formés donnent naissance à des interactions; les forces de [illegible] sont plus sûrement contrebalancées par les forces répulsives entre particules.

Utilisation de suspensions de thorine.

On utilise assez couramment depuis quelques années des suspensions dans un alcool convenable (en une cellule, il est bien que le liquide ait un moment dipolaire), souvent l'alcool amylique, additionné d'électrolytes et d'autres corps pulvérisés tels que le graphite et la silice (8). Dans le cas de la thorine, Darley a employé un bain plus simple contenant de la thorine et de peu de nitrate de thorium dans l'alcool à 95 %, cela avec nos mêmes obtenu des résultats excellents avec des bains analogues. L'alcool est moins dissociant que l'eau, mais il comme dépendant au nitrate de thorium la possibilité de s'ionisser (9), les ions Th_{4+} chargent donc les particules de thorine, ce qui donne naissance à une suspension stable; l'alcool sur lui-même n'a pas un moment dipolaire suffisant pour assurer la stabilité de la suspension. Toutefois les dépôts ne sont pas toujours nets, Darley a signalé que la densité de courant avait une petite influence. Afin de préciser l'influence de diverses facteurs, nous avons essayé successivement plusieurs bains alcooliques (alcool éthylique) contenant soit de la thorine ou du nitrate de thorium, soit les deux produits à la fois, et éventuellement une certaine quantité d'eau. L'expérience a montré que les proportions de ces constituants ne sont pas critiques, mais que leur pureté est essentielle; les quantités de substances en suspension étaient de l'ordre de 1 à 5 g pour 100 cm³. Les suspensions obtenues sont loin d'être aussi stables en la grosseur des grains de thorine, la sédimentation est toutefois assez lente pour qu'il ne soit pas nécessaire d'agiter les bains pendant l'électrophorèse qui dure quelques minutes au maximum (cette agitation aurait d'ailleurs un effet néfaste) et il n'a pas été nécessaire de faire un trayage préalable.

La suspension de thorine dans l'alcool absolu du commerce est instable et peu conductrice (quelques centaines de micro-ampères pour des tensions de 100 à 200 volts); elle donne naissance à des dépôts d'un aspect bourbeux, mais mamelonnés et se formant très lentement. L'addition d'eau (dans laquelle la thorine est très peu soluble: environ 0,01 mg par litre à 25°) accroît l'instabilité et conduit à des revêtements fragiles, irréguliers et gélatineux qui ne s'adhèrent que très faiblement, subsistant sur le fil que des flocons épars. Pour tous les bains, dès que la quantité d'eau dépasse [illegible] les dépôts deviennent meuvais comme l'avait déjà remarqué [illegible] le cas des carbonates (10).

L'introduction d'un peu de nitrate sans eau permet d'obtenir des dépôts plus abondants. La suspension est moins stable, elle sédimente lentement en donnant un dépôt sur grevyté irrégulier et adhérent, ce qui permet de prévoir pour le phénomène analogue de l'électrophorèse (dépôt sous l'action d'une force électrique) des

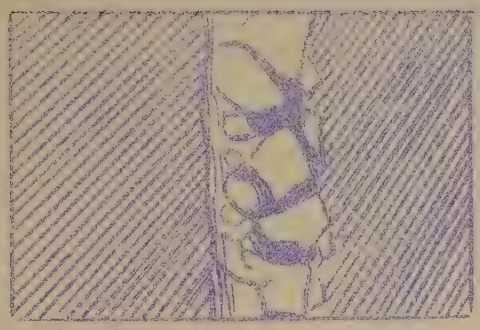


fig. 13

fig. 14

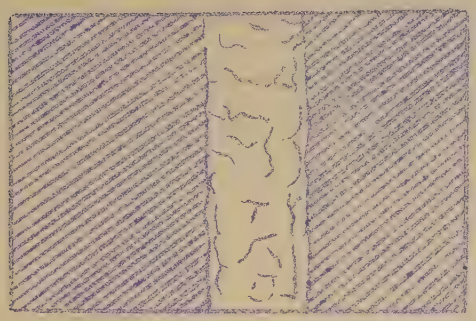


fig. 15

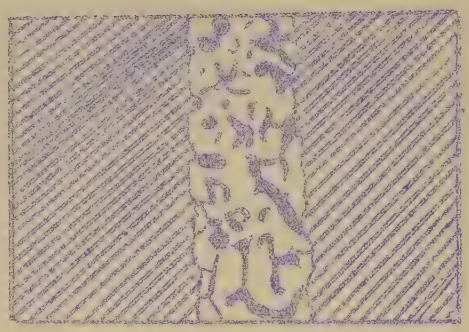


fig. 16

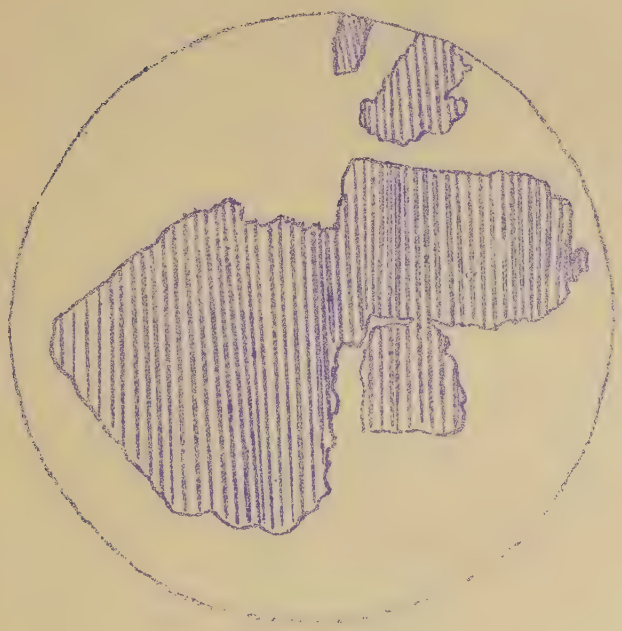


fig. 17

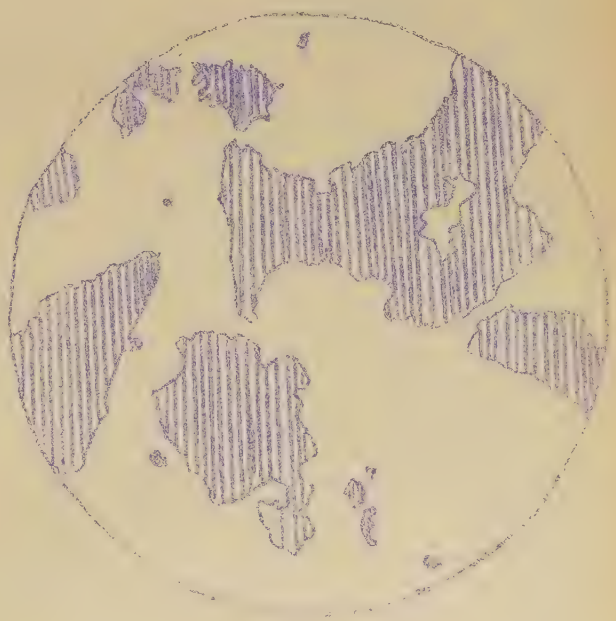


fig. 18

solutions satisfaisantes. Toutefois pour un double courant (quelques centaines de microampères) ces dépôts sont un peu irréguliers; ils sont plus uniformes, quoique pas lisses (appelés "mille"), pour des intensités voisines de l'ordre du milliampère, car les grains de thorine ont des dimensions appréciables. Un courant trop élevé donne de mauvais dépôts lisses et général de gros mamelons (fig. 10). Si l'on augmente la proportion de nitrate de thorium on passe progressivement à des dépôts d'un autre genre, plus lisses et craquelés : ce sont des dépôts de nitrate en même temps que de thorine: la figure 11 représente un début de dépôt, la figure 12 un dépôt plus abondant.

Une suspension alcoolique de nitrate ne conduit à des revêtements appréciables que pour des courants élevés (plusieurs milliampères). Ils sont analogues à celui de la figure 11: légère lisses, brillants, mais craquelés. La présence d'un peu d'eau rend ces dépôts plus abondants; la figure 13 représente le dépôt typique obtenu avec un courant de l'ordre du milliampère: craquelés bien cohérents, très lisses et adhérant mal au support. Si l'on augmente la proportion d'eau, il se forme des paillettes nacrées moins adhérentes (fig. 14), en légère dégagement gazeux, qui est peut-être cause de cette mauvaise adhérence, se produit à la cathode. Si l'on met beaucoup d'eau l'électrolyse devient prépondérante, le courant est intense, le dégagement d'hydrogène important, le fil s'entoure alors d'une gelée volumineuse qui en s'évaporant fait place à de petites paillettes se détachant facilement, mais ont en effet l'éclat métallique; il s'agit sans doute de thorium qui se transforme progressivement en thorine.

Enfin le bain (100 cm3) contenant, outre la thorine (3 à 4 g), de faibles quantités de nitrate (1 g) et d'eau (2 à 5 cm3), permet d'obtenir, avec un courant de quelques centaines de microampères (ce qui correspond pour ce petit bain jointé à une dizaine de volts), de bons dépôts d'aspect finement sablé. Un courant de quelques milliampères produit des gros mamelons (coupe sous de la figure 10); un courant très faible (de l'ordre d'une centaine de microampères, avec une tension de l'ordre du volt) donne un dépôt plus lisse mais légèrement craquelé à rapprocher des dépôts de nitrate. Il pare à un irrégularité à mesure que l'on utilisera des dépôts plus épais (fig. 15). C'est ce bain qui nous a donné les bons dépôts utilisés pour le suite et la méthode est très sûre. Il peut arriver toutefois qu'un tel bain devienne défectueux à la longue et donne des dépôts tels que celui de la figure 16, floconneux qui suivant d'après les traces du fuseau s'agglomèrent irrégulièrement. Le temps et le bain vieillissant d'ailleurs ne qui est probablement dû au fait qu'il ne contient pas assez de hydrolyse après longtemps sans du dépôt qui bien proliférer de l'activation en diminuant environ le temps en temps de l'alcool sans eau pour rétablir l'évaporation. Le bain vieillissant il faut bien qu'il y ait de la présence d'hydrolyse dû à cause de la présence de nitrate.

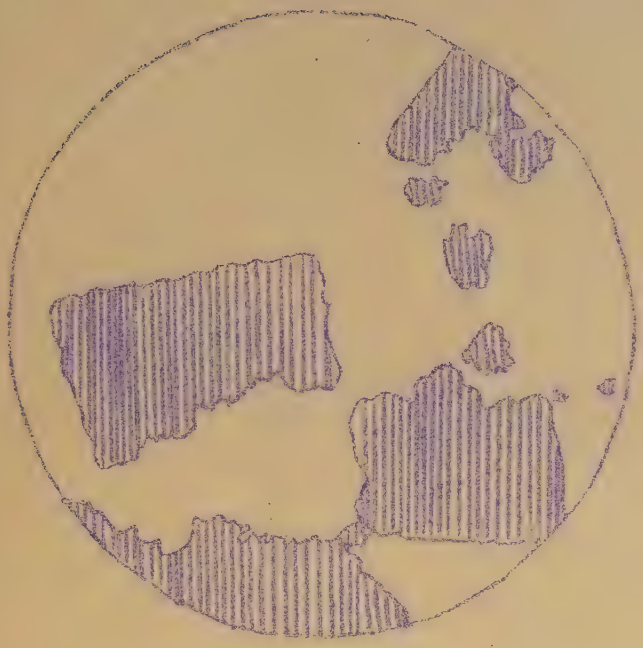


Fig. 19

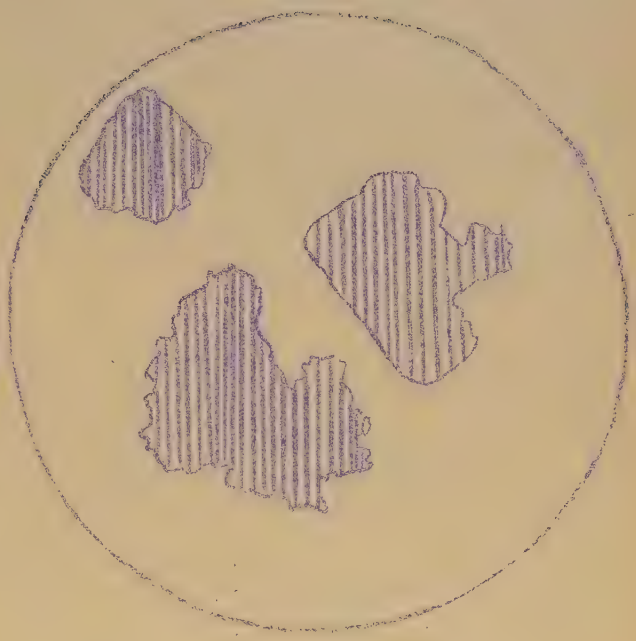


Fig. 20

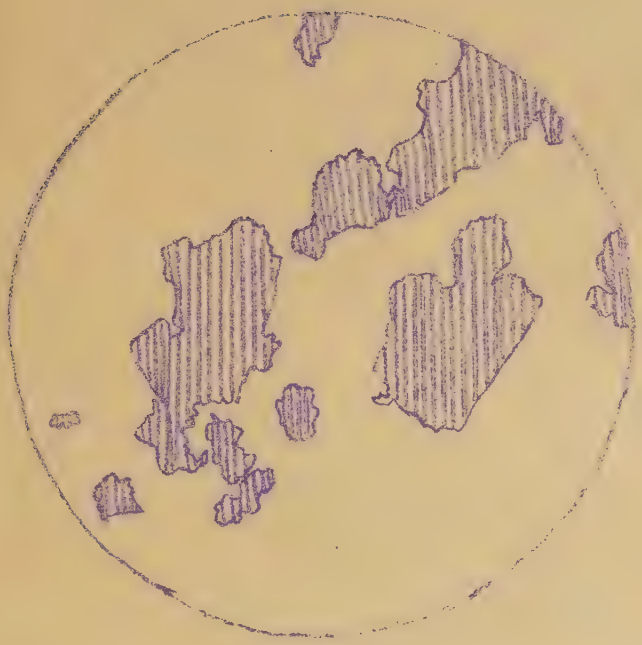


Fig. 21

Fig. 22

Du point de vue quantitatif, les résultats que nous venons d'indiquer ainsi qu'ceux du chapitre précédent dépendent beaucoup de la grosseur des grains. Une étude détaillée de cette influence a été faite par Hauser (11), qui a analysé toutes les forces en présence et conclu d'ailleurs que l'influence sur le dépôt électrophorétique était plus faible que sur le dépôt par sédimentation (sauf aux basses tensions). Quoi qu'il en soit nous préciserons notre étude en indiquant les résultats de l'observation de notre thorine au microscope électronique. On trouve que les grains ont des dimensions et des formes très variées, leur diamètre varient de quelques dixièmes à plusieurs dizaines de microns. L'observation a été faite après dispersion de la poudre aux ultra-sons, procédé qui nous permet d'obtenir une très bonne dispersion et évite par suite de sélectionner involontairement certaines grosseurs lors de la préparation de l'échantillon à observer. Les figures 17, 18 et 19 représentent au grandissement 11.000 les diverses formes de grains moyens et petits, ces formes sont assez géométriques sauf pour les plus petits qui semblent résulter de la cassure des grains. Ces gros nous intéressent moins parce qu'ils ne participent pas à l'électrophorèse, comme on doit s'y attendre et comme il résulte de l'observation au microscope électronique de la thorine déposée par électrophorèse. Il est d'ailleurs très important pour toute la suite de connaître les grains de ces dépôts; nous les avons observés également au grandissement 11.000. Les figures 20 à 24 représentent toutes les structures que nous avons observées. La répartition des grosseurs n'est pas absolument uniforme tout le long du fil, les plus grosses se manifestant davantage dans la région la plus immergée.

fig. 23

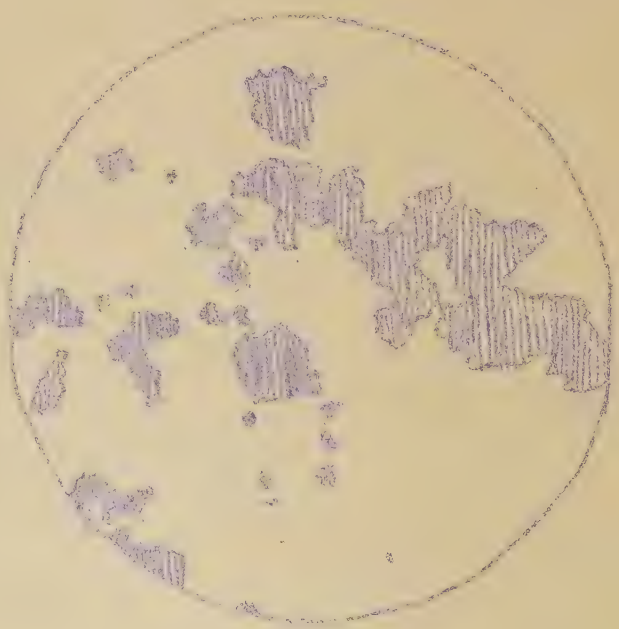


fig. 24

Le défaut de ces dépôts est que leur adhérence, quoique bonne, n'est pas excellente. En dehors de la méthode de trempage dans le collodion on peut essayer d'y remédier en réalisant la cataphorèse dans un mélange d'alcool et de collodion spécial pour cathodes. Les résultats sont très défectueux: les dépôts, très faibles, sont formés de plaquettes d'aspect glacé qui, à part quelques points blancs épars, verdissent rapidement et se détachent. Si l'on se contente de tremper le fil de tungstène dans le collodion avant de réaliser la cataphorèse ordinaire, la tenue n'est pas améliorée car ce n'est pas l'adhérence sur le support qui est en cause. Cependant la densité des dépôts est assez grande de sorte que l'on n'obtiendra ensuite de retrait appréciable que par un traitement thermique très poussé, tandis que pour certains corps comme la magnésie, le retrait se produit dès que l'on sort le dépôt de la cuve à électrophorèse: il se craquèle sous l'action de la tension superficielle du liquide dans les pores; c'est aussi le cas du nitrate de thorium. Pour la thorine aucun recuit n'est donc nécessaire ni aucun liant destiné à augmenter l'adhérence des particules entre elles pour éviter les fissures.

La cataphorèse est d'ailleurs une méthode très souple, elle permet d'obtenir des dépôts contenant certaines additions à la thorine si ces additions se déplacent vers la cathode par électrolyse ou électrophorèse. En particulier on peut envisager des cathodes "à haute émissivité" où un métal réducteur serait ainsi dispersé dans la thorine; il se peut d'ailleurs que les cathodes telles que nous les préparons contiennent dès le début du thorium libre provenant du nitrate de thorium. La cataphorèse peut d'autre part donner de bons résultats en haute tension, comme on le verra, ce qui peut être intéressant pour les dépôts très épais.

Références

(1) C.J. Smithells, Tungsten, Chapman & Hall Ltd, Ch. [illegible]
K. C. Li et C. Y. Wang, Tungsten, Reinhold Pub. Corp., [illegible]
(2) C.J. Smithells, Loc. cit., Ch. [illegible]
(3) C.P. Kenyon, Metal Progress, [illegible], 261-[illegible]
(4) P. Jacquet, Thèse, Paris, 19[illegible]
G.J. Foss Jr et Larry Shiller, Metal Progress, [illegible]
(5) J. Horowitz et J. [illegible], Metal Progress, [illegible]
(6) E. Patai et Z. Tomaschek, Kolloid Zeitschr., [illegible]
75, 1936, 80.
H.C. Hamaker, Trans. Faraday [illegible]
M. Benjamin et A.B. Osborn, [illegible]
Ch. Biguenet et C. Mano, Le Vide, [illegible]
(7) G. Wyrouboff et A. Verneuil, [illegible]

[illegible]
[illegible]
(10) [illegible] les [illegible] Radioélectriques
(11) [illegible] Vorwey, [illegible] Trans. Chim. [illegible], 60, 1941, 618-624 et 625-633.
(10) Bussy, Kolloid Zeitschr., 77, 1936, [illegible]
(11) [illegible] Hamburger, Trans. Fac. Soc., [illegible], 1[illegible]-192

CHAPITRE II

QUELQUES ASPECTS ET APPLICATIONS

DE L'ELECTROPHORESE

Nous ne reviendrons pas sur l'influence de la concentration et de la température sur le poids du dépôt obtenu qui a été étudiée par Ch. [illegible] et C. [illegible] par Hamburger; ils ont nettement établi en opérant sur les carbonates alcalinoterreux que la masse m du dépôt est proportionnelle à la quantité d'électricité Q qui a traversé la cuve. Or on a:

$$Q = \int I\,dt = \tau \iint \frac{dV}{dn}\,dS\,dt$$

τ étant la conductivité spécifique et $\frac{dV}{dn}$ le champ électrique perpendiculaire à la surface à revêtir S (il faut écrire $\int I\,dt$ et non $I\,dt$ car le courant n'est pas en général constant, et le gradient du potentiel au voisinage de la cathode, τ varie peu pour un bain donné). D'où:

$$Q = \tau\,\tau \iint \frac{dV}{dn}\,dS\,dt$$

m est proportionnel au champ électrique, à la concentration en particules, à la surface de la cathode et au temps. Or ne dépend que de la composition chimique du bain, c'est la vitesse électro-

phorétique. Hamaker a d'ailleurs montré que ceci n'était bien vrai que tant que la concentration et le temps ne sont pas trop faibles (il serait intéressant de reprendre cette question en appliquant de brèves impulsions de tension), a varie beaucoup avec le bain comme le montre le tableau 1 sur lequel sont indiquées les valeurs du courant initial ainsi que la tension correspondante pour quelques bains que nous avons utilisés; ces valeurs montrent bien que la conductivité du bain est surtout ionique.

I-THÉORIE DES DEPOTS.

D'après la théorie de Hamaker et Verwey (1), entre 2 particules d'une suspension stable existent des forces qui sont répulsives aux distances assez grandes, en raison de la charge des particules, encore qu'il faille tenir compte du nuage d'ions antagonistes dont chaque particule est entourée et d'où résulte une couche double qui rend plus difficile le problème des forces (2), et qui peuvent devenir attractives aux très faibles distances (en raison des forces de cohésion de Van der Waals-London qui diminuent très vite quand la distance augmente); en outre aux distances telles que les atomes se touchent il y a répulsion. La figure 1 représente en 1 et 3 les 2 courbes possibles de l'énergie d'une suspension stable en fonction de la distance de 2 particules; la courbe 2 correspond à une suspension instable. Il en résulte que les particules entraînées par le champ électrique vers la cathode ne s'y déposent pas immédiatement en vertu de leur répulsion mutuelle; leur concentration augmente donc au voisinage de la cathode et le dépôt n'a lieu que lorsque leur distance moyenne atteint une certaine valeur critique, que l'on peut déduire des courbes d'énergie en ajoutant celle qui correspond au champ, suivant la valeur de cette distance critique le dépôt sera plus ou moins régulier. En particulier si la suspension est peu stable, cette distance est grande par suite de l'importance des forces de cohésion; la floculation se produit de façon irrégulière avant même la formation du dépôt qui est peu [illegible] et peu adhérent (comme le dépôt obtenu par sédimentation ou centrifugation). Dans tous les cas, une partie des particules de la zone [illegible] au fond du vase (électrodécantation), de plus lorsque la tension cesse d'être appliquée, une partie du dépôt peut retourner à l'état de suspension (spécialement dans le cas de la courbe 1), la

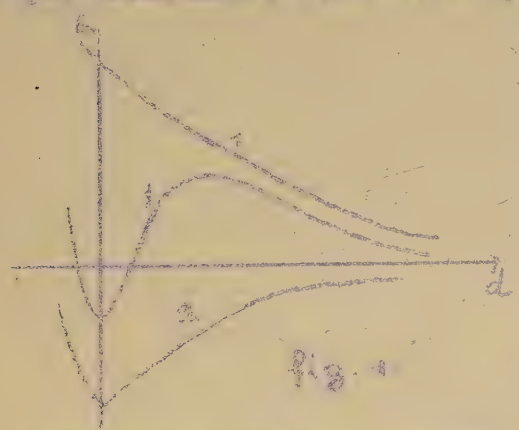


fig. 1

BAINS	ALCOOL + ThO_2	ALCOOL + ThO_2 + un peu de nitrate	ALCOOL + ThO_2 + un peu de nitrate et eau	ALCOOL + nitrate
	Courants initiaux en (mA)			
Tension (en V)				
50	—	1,6	5,7	15
100	0,31	3,3	12	—
200	[illegible]	[illegible]	[illegible]	—

Tableau 1

dépôt peut aussi disparaître par l'application d'une tension inverse.

Une étude quantitative exige le calcul du potentiel thermodynamique et du potentiel électrocinétique (potentiel du bord du cortège de liquide qui accompagne la particule par rapport à un point du liquide très éloigné), qui sont liés à la force ionique du fluide de dispersion (un fort potentiel est favorable), un calcul a été fait par Verwey (3) dans le cas plus simple des émulsions. La théorie de Hamaker et Verwey est d'ailleurs un peu schématique. Par même une suspension floconneuse peut conduire à des dépôts adhérents, qui par ailleurs ne peuvent être obtenus qu'à partir de particules chargées (tout au moins au point de vue de l'adhérence des particules entre elles, l'adhérence sur le support étant toujours assez bonne). Même dans le cas des revêtements par sédimentation et centrifugation ainsi que l'a observé aussi Bigueset (4), nous pouvons toutefois donner un début d'interprétation de l'aspect et de la texture apparente de nos dépôts en prenant pour guide la théorie précédente. Quand il y a très peu de nitrate et peu d'eau, la suspension est peu stable et la floculation conduit à des mesalons d'une médiocre tenue; cela est encore plus accusé en présence de beaucoup d'eau. Si l'on ajoute du nitrate, la suspension devient plus stable et le revêtement plus régulier et sablé (distance critique faible). S'il y a beaucoup de nitrate, le dépôt est plus lisse car les particules de nitrate sont beaucoup plus petites et la distance critique très faible. S'il y a peu de nitrate les dépôts sous basse tension sont encore lisses et craquelés, surtout après quelques minutes de sédimentation, car c'est surtout le nitrate qui se dépose dans ces conditions. L'aspect uni et pailleté des dépôts de nitrate semble d'ailleurs indiquer qu'il y a eu une certaine recristallisation; les gros "cristaux" obtenus adhèrent naturellement mal sur le support, mais ils n'ont aucune tendance à redonner une suspension lorsqu'on cesse d'appliquer la tension.

II- POLARISATION DES ELECTRODES.

La variation du courant en cours de l'électrophorèse a été étudiée pour nos divers sujets; le tableau 2 donne, pour un courant initial de 100 microampères, les courants obtenus après 6 minutes d'électrophorèse (le courant est alors stabilisé). La chute de l'intensité du courant n'est négligeable que pour les suspensions très peu ionisées; pour les autres elle s'accentue à mesure que les proportions de nitrate et d'eau augmentent. [illegible] l'intensité du courant diminue d'abord très vite puis de [illegible] lentement avant d'atteindre en quelques dizaines de secondes une valeur quasi-stationnaire; la figure 2 représente des courbes de décroissance ob-

[illegible]	Courant final (μA)
[illegible]	300
[illegible]	220
[illegible]	120
[illegible]	140
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]

Tableau 2

mures pour des tensions très diverses avec le bain principal qui nous a servi à la préparation de nos carbonates. Une régulation du courant n'a pas d'intérêt spécial; on l'obtient toutefois facilement en intercalant en série avec la cuve une pentode dont le courant plateau est indépendant de la tension.

La variation a été en général attribuée à la résistance croissante du revêtement. Hamaker a toutefois suggéré une polarisation de la couche déposée. Nous allons montrer que c'est la polarisation des électrodes qui en fait explique les variations observées, cette polarisation étant tout à fait analogue à celle qui se produit dans l'électrolyse. Pour simplifier le langage, nous appellerons 1 l'électrode filiforme (en tungstène de 0,1 mm de diamètre en général) et 2 l'électrode cylindrique (en nickel en général) et nous dirons que le courant a la sens 1 quand il va dans la cuve de l'électrode 2 à l'électrode 1 et le sens 2 dans le cas inverse. Le bain utilisé contient, sauf indication contraire, en suspension dans l'alcool additionné d'un peu d'eau, de la zéorine et un peu de nitrate de thorium. La résistance du potentiomètre de réglage de la tension a été prise suffisamment faible pour que celle-ci ne varie pratiquement pas pendant l'électrophorèse malgré la variation du courant et dans nos mesures de V et I nous avons fait les corrections nécessaires pour avoir exactement la tension aux bornes de la cuve et le courant qui la traverse.

1) Ch. Sugnet et C. Rano, dans leur électrophorèse de carbonates alcalino-terreux entre électrodes de nickel, n'ont observé aucune chute de courant: on est donc amené à dire que la résistance des dépôts électrophorétiques est négligeable par rapport à celle du bain (qui est d'ailleurs très grande: 10.000 ohms et plus). Nous avons réalisé de notre côté la cataphorèse de la thorine entre électrodes de nickel avec des tensions de quelques dizaines de volts; le courant, de l'ordre du milliampère, décroît jusqu'à une valeur limite non nulle (quantitativement la polarisation est d'ailleurs différente de celle qui se produit avec le tungstène), on voit donc l'importance de la nature du bain, indépendamment du dépôt. C'est le nitrate de thorium qui agit par ses ions (comme le montre une addition d'eau), et ce ne sont pas les dépôts les plus abondants qui conduisent à la plus grande chute de courant.

2) Examinons la courbe de décroissance. S'il n'y avait qu'une résistance de dépôt de valeur proportionnelle à la quantité d'électricité ayant traversé la cuve, on aurait:

$$V = (R + k\int I \, dt) I ,$$

V étant la tension appliquée et R la résistance du bain, on en déduit:

$$I = \sqrt{V / 2k(t+t_0)} ,$$

t_0 étant une constante. Cette expression n'est pas conforme à la courbe expérimentale; même en introduisant une correction de polarisation, une fois celle-ci établie une expression analogue à la précédente subsisterait, avec un courant tendant vers zéro lorsque

donc que la polarisation est le seul phénomène à envisager. Précisément l'allure de la courbe, exponentielle jusqu'à une valeur limite, serait assez en accord avec l'existence d'une f.c.é.m. de polarisation s'établissant progressivement par le passage du courant, car cette courbe est analogue à celle que l'on observe dans les cas les plus simples de l'électrolyse lorsque s'établit la f.c.é.m., mais alors la diminution du courant jusqu'à sa valeur finale est très rapide et n'est en général décelable qu'à l'oscillographe car la concentration ionique du bain est beaucoup plus grande. Mais une forme de polarisation ne saurait expliquer nos résultats, car on serait conduit à lui donner une valeur très élevée qui augmenterait avec la tension appliquée; la polarisation résulte donc aussi d'une résistance indépendante du dépôt et caractérisée par une saturation.

Le courant a d'ailleurs tendance à augmenter lentement à partir de sa valeur limite, cela peut provenir d'une désagrégation du dépôt entraînant celle de la polarisation si l'on opère dans des conditions où le dépôt est mauvais (tension trop élevée) et l'on observe alors des à-coups dans la variation du courant, qui s'expliqueraient par l'existence de bulles gazeuses (d'hydrogène) se formant sur la cathode et s'échappant irrégulièrement (nous verrons effectivement le rôle de ces bulles dans la polarisation). Mais cela se produit même aux basses tensions où ce dégagement est plus lent et régulier et où le dépôt reste excellent; la figure 3 montre cette croissance succédant à la décroissance initiale beaucoup plus rapide pour plusieurs valeurs de la tension dans la zone des bons dépôts. L'interprétation de ce fait semble toute différente. Comme nous le préciserons ce n'est plus un phénomène de polarisation, mais un effet de la sédimentation du bain, qui semble assez indépendant de la polarisation, mais qui pourrait toutefois expliquer dans une certaine mesure sa saturation.

Si on réalise l'électrophorèse dans le sens 2, le courant décroît rapidement (environ une dizaine de secondes) jusqu'à la valeur asymptotique zéro, sans qu'il y ait de dépôt apparent (résultat normal vu les dimensions de l'électrode de nickel; d'ailleurs le champ électrique de voisinage de l'électrode 2 est beaucoup plus faible qu'au voisinage de l'électrode 1 de sorte que la thorine est peu entraînée). Si la tension est suffisamment élevée la décroissance du courant n'a pas lieu jusqu'à zéro et même il peut ensuite remonter. Cela est à rapprocher de l'évolution au début de l'électrolyse invisible, mais on ne saurait attribuer le résultat à une f.c.é.m. au sens ordinaire du mot car elle serait de plusieurs dizaines de volts. Il se forme en réalité dans ce sens aussi par polarisation essentiellement une courbe résistante, mais la polarisation est ici plus accusée.

Si l'on coupe le courant pendant quelques instants la valeur obtenue lorsqu'on referme le circuit est sensiblement la valeur lue au moment de la coupure. Seul pour le courant dans le

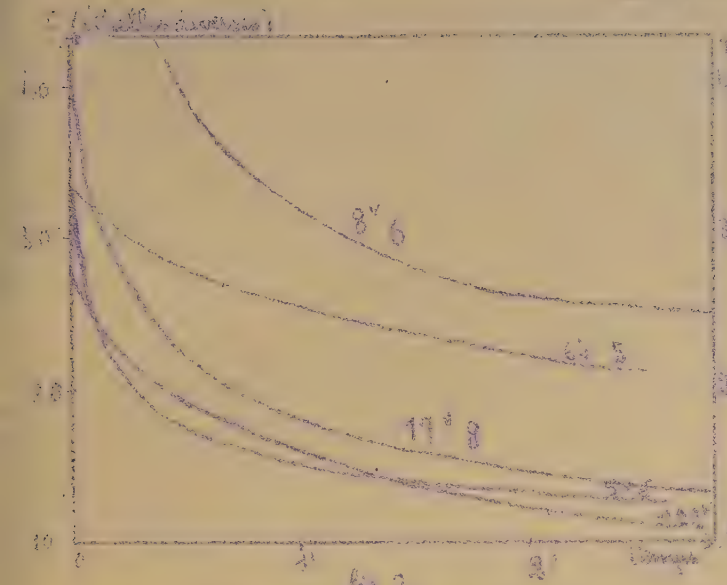


Fig. 2.

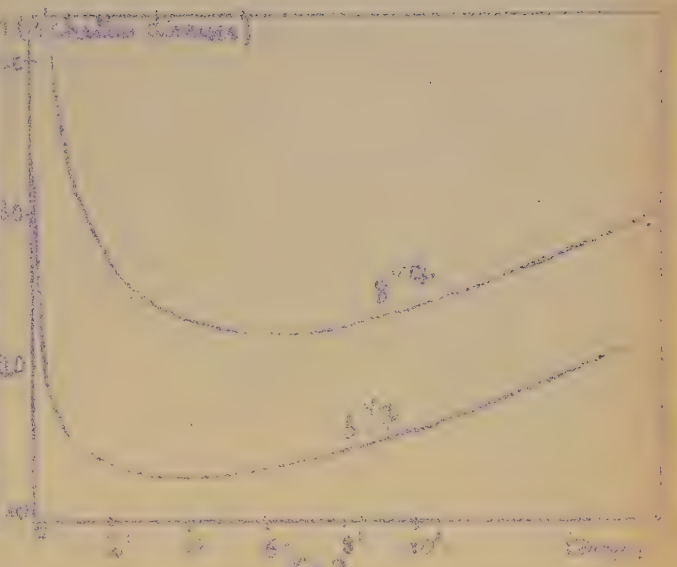


Fig. 3

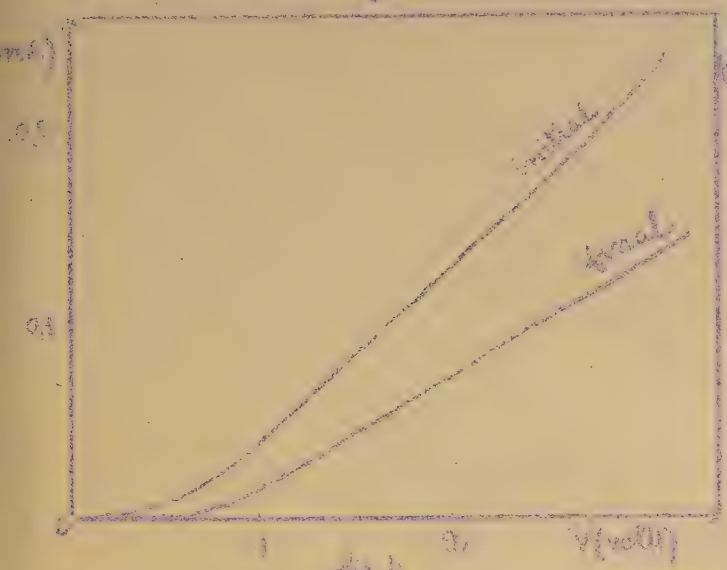


Fig. 4

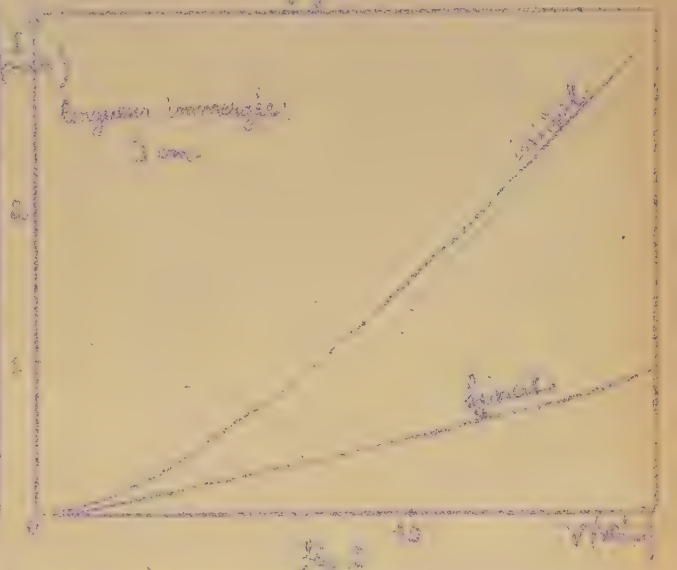


Fig. 5

Fig. 6

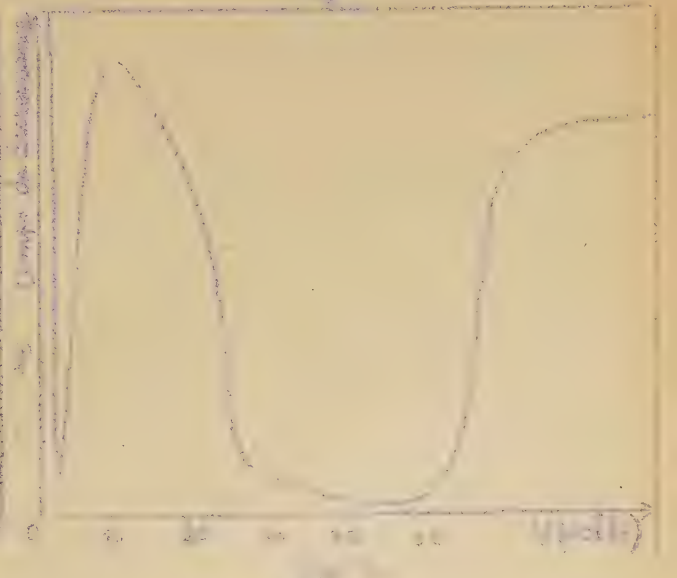


Fig. 7

sans 2 obtenu avec une tension élevée ou si la coupure a été longue, cela montre qu'en général la dépolarisation spontanée est faible. Par contre, dans le cas de la polarisation dans le sens 1, si on enlève le fil de la cuve dans l'intervalle le courant reprend sensiblement à sa valeur initiale avant polarisation. C'est donc le fil qui s'est polarisé et la couche polarisante se détruit facilement ce qui laisse à penser que c'est une gaine gazeuse d'hydrogène. Dans le deuxième cas, il ne suffit pas pour détruire la polarisation d'enlever le fil, il faut en outre le frotter, la polarisation a lieu encore essentiellement sur le fil, mais elle est différente. On devait s'attendre à une faible polarisation du cylindre vu sa grande surface par rapport à celle du fil (mais il faut tenir aussi compte de ce qu'il est de nature différente); quand le cylindre est cathode le fil reçoit des ions $(NO_3)_-$ et ce sont eux qui agissent.

3) Nous indiquerons maintenant pour un sens donné et pour le sens 1 comment les valeurs initiales et finales du courant ainsi que la durée de la décroissance dépendent de la tension. La fin de la décroissance a été prise comme correspondant au minimum de la courbe du courant en fonction du temps. Dans ces conditions on trouve que le temps de la décroissance est sensiblement constant dans la zone des bons dépôts (de l'ordre de 5 minutes). Il n'a donc nullement tendance à diminuer quand la tension augmente. En ce qui concerne les valeurs initiale et finale du courant la figure 4 les représente aux très basses tensions. La courbe des valeurs finales est bien analogue à celle que l'on observe dans l'électrolyse avec existence d'une f.c.é.m., mais la courbe des valeurs initiales aussi, de sorte que l'aplatissement des courbes vers l'axe des abscisses au-dessous du volt ne doit pas être attribué à une f.c.é.m. (nous l'expliquerons plus loin). La figure 5 donne les résultats obtenus pour des valeurs plus élevées de la tension, qui sont en accord également avec l'interprétation précédente, et montre que les f.c.é.m. à envisager sont tout à fait secondaires (et en particulier celles que l'on aurait pu envisager au sein du dépôt et résultant de la présence de dipoles orientés, dont l'existence est toutefois possible).

4) La cuve, préalablement polarisée puis fermée sur un milliampèremètre ou un microampèremètre, est cependant capable de fournir un courant en sens inverse du courant de polarisation. Dans le cas où l'on a fait passer le courant dans le sens 1, le courant inverse, de quelques dizaines de microampères au début, décroît lentement vers zéro. Si on coupe le courant au cours de cette décroissance, il reprend ensuite une valeur un peu supérieure à celle qu'il avait au moment de la coupure et d'autant plus que la coupure a été plus longue; il y a donc une repolarisation spontanée, le dépôt électrophorétique subsiste. Si l'on a fait passer le courant de polarisation dans le sens 2, le générateur obtenu fournit un courant inverse de quelques microampères seulement bien qu'il n'y ait pas eu dépolarisation spontanée dans l'in-

tervalle (car si l'on fait passer de nouveau le courant dans le sens initial, ce courant est très faible). Dans tous les cas la faiblesse de ces courants est bien en accord avec la faiblesse des f.é.m. et la dépolarisation a lieu difficilement d'autant plus que la concentration ionique du bain est très faible, ceci est spécialement accusé lorsqu'on a polarisé dans le sens 2, ce qui a conduit à une couche presque isolante.

Si l'on forme un dépôt sur l'électrode 1 et si l'on inverse le sens de la tension, on trouve que le courant inverse initial est plus élevé que le courant final précédent (sauf si le courant est passé peu de temps dans le sens 1), mais plus faible que le courant initial (sauf si le courant est passé longtemps dans le sens 1) et tend vers zéro. Ces résultats montrent l'effet de la dépolarisation qui accentue le courant dans le sens 2. Si on a réalisé la polarisation dans le sens 2, l'inversion du sens de la tension conduit à un courant initial plus grand que celui que l'on aurait eu sans cette polarisation. Ce résultat, comme le précédent, montre que la résistance introduite par la polarisation est détruite dès que le courant est inversé.

Si l'on produit des inversions successives du sens du courant, on remarque donc que les courants n'ont pas tendance à diminuer (pas de résistance permanente introduite), et même ils augmentent lorsque la cadence de l'inversion est assez lente pour que les polarisations aient le temps de s'établir et de se détruire complètement. A la limite, si on applique une tension alternative (de l'ordre d'une centaine de volts), on constate un effet redresseur, le courant redressé étant de quelques dizaines de microampères seulement. Plus précisément le courant est d'abord redressé dans le sens 2, puis, après quelques secondes, dans le sens 1, où il croît puis décroît jusqu'à une valeur limite, avec dépôt léger sur l'électrode 1. Le redressement dans le sens 1 s'explique par la plus grande et plus rapide polarisation dans le sens 2 (analogie avec la soupape électrolytique, mais ici le taux de redressement est plus faible en raison de la formation relativement lente de la couche isolante rectifiante). Si avant d'appliquer la tension alternative on fait passer un courant continu dans le sens 1, on obtient d'abord un courant dans le sens 2 explicable par la polarisation primitive puis un courant dans le sens 1 en raison de la nouvelle polarisation, mais ce courant est très faible. Ces phénomènes de redressement sont d'ailleurs complexes et nous verrons plus loin une autre influence.

5) Achevons de préciser la nature de la polarisation dans pouvons opérer avec un bain contenant en suspension dans l'acide additionné d'un peu d'eau uniquement du nitrate de thorium puis que ce sont les ions qui agissent. Si la quantité de nitrate introduite est de l'ordre de celle qui existait dans la suspension précédemment envisagée, les résultats obtenus avec ce bain sont tout à fait voisins des précédents, mais on a intérêt à augmenter la netteté des phénomènes en mettant une plus grande quantité de nitrate (il y a alors un dépôt de nitrate); l'influence de la

concentration ionique est tout à fait négligeable.

Pour vérifier si la polarisation se produit sur la [illegible] ou sur le cylindre, nous avons essayé des cylindres de nickel et de molybdène, les résultats sont sensiblement les mêmes. Pour préciser l'influence du bain, nous avons employé 2 bains de nitrate, l'un dans l'alcool pur, l'autre dans l'eau pure. Pour le premier la polarisation est sensiblement la même que celle qui s'est produite dans les expériences déjà décrites (l'alcool absolu du commerce contient d'ailleurs toujours des traces d'eau). Le bain de nitrate même l'eau est quasi analogue, car ce sont toujours les mêmes ions qui interviennent; il convient toutefois de préciser que [illegible] dans l'eau, qui doivent être éliminés en utilisant une concentration assez grande de nitrate, sinon les faits étudiés pourraient être masqués par ceux qui prédominent sur l'intensité, ils subsistent même dans l'eau distillée usuelle.

Pendant l'électrolyse de la solution aqueuse de nitrate le courant dans le sens 1 subit une décroissance parallèle aux valeurs limites avec [illegible] et se produit sur l'électrode 1 en étendant dégageant l'hydrogène et [illegible] de la cellule; cela provoque la [illegible] dans la [illegible] à [illegible] sur l'eau. Les à-coups [illegible] de la formation et si [illegible] irrégulière des bulles d'hydrogène. L'agitation de la solution [illegible] le départ de la gaine d'hydrogène qui [illegible] et fait remonter le courant à peu près à sa valeur [illegible] qui [illegible] l'intensité de la polarisation, qui [illegible] une quasi-[illegible] pour la stabilité d'une gaine à [illegible] lorsque il y a un dépôt de [illegible] d'hydrogène est rétabli plus rapidement dans les pores du dépôt, qui a ainsi indirectement un rôle, et il y a moins d'à-coups).

Si après avoir fait passer le courant dans le sens 1 on [illegible] la eau de la [illegible], on [illegible] un courant très faible, tendant vers zéro très rapidement (différence avec le bain alcoolique). Il n'est donc formé aucun [illegible] de la gaine d'hydrogène, car l'agitation de l'électrode 1 ne modifie pas le phénomène. Le courant dans le sens 2 avant toute polarisation est beaucoup plus élevé et [illegible] vers zéro, la polarisation est certainement dûe à la formation d'une couche [illegible] sur l'électrode 1 par le processus classique de l'oxydation anodique (il apparaît d'ailleurs sur le fil une coloration violacée). Mais pendant qu'il a été formé par polarisation dans le sens 1 une couche résistante sur l'électrode 2 par le même processus, c'est elle qui permettrait d'interpréter la faiblesse du courant obtenu dans le sens 2 ensuite; contrairement aux [illegible] [illegible] dans la [illegible] qui [illegible] à la [illegible] et [illegible] s'expliquer par la nature et les dimensions de l'électrode cylindrique par rapport à l'autre. Cette couche résistante s'ébauche à peine dans l'alcool puisqu'il y a très peu d'eau, ce qui explique la différence entre les 2 bains; certains effets secondaires ob-

tenus s'expliqueraient toutefois par cette couche d'oxyde résultant de l'action des ions (NO_3) sur l'eau qui produit de l'oxygène naissant, la plupart de ces ions agissant toutefois directement sur l'électrode, vu le petit nombre de molécules d'eau, en donnant un sel, sans formation de couche isolante.

Pour établir que la nature de l'électrode filiforme influence considérablement la polarisation, nous avons remplacé le fil de tungstène par un fil de cuivre. On trouve que la chute du courant est très grande dans le sens 1, tandis que dans le sens 2, au contraire, le courant, après avoir atteint rapidement une certaine valeur, croît ensuite lentement, tandis que le cuivre aurait superficiellement (il se forme peut-être un peu d'oxyde de cuivre, mais, vraisemblablement, surtout du nitrate, dont l'ionisation pourrait expliquer l'augmentation du courant). Les oxydes obtenus à l'anode, dans tous les cas sont d'ailleurs très semi-conducteurs, avec une zone contenant un excès de métal et une zone contenant un excès d'oxygène de sorte que l'on peut aussi s'expliquer des effets redresseurs divers qui leurs sont dûs et peuvent se produire dans l'une ou l'autre direction. On peut obtenir des effets analogues à la cathode, mais ils sont plus rares. Des examens des électrodes aux rayons X et au microscope métallographique seraient intéressants, mais nous avons pu cependant préciser notre polarisation grâce à l'artifice des électrodes très dissymétriques.

III- INFLUENCES DE LA TENSION, DU DIAMETRE DU FIL ET DE LA COMPOSITION DU BAIN.

Nous nous proposons d'éclairer le mécanisme de l'électrophorèse en faisant varier indépendamment le diamètre du fil, la dilution du bain et sa composition ainsi que la durée de sédimentation et en étudiant dans chaque cas l'influence de la tension. Il est bon tout d'abord de se représenter le mouvement des particules. Sous l'action du champ électrique à une particule de charge q et de rayon a tend à prendre un mouvement rectiligne et uniforme en raison de la résistance imposée au mouvement par les frottements dûs au fluide de coefficient de viscosité η, la vitesse v est donnée en première approximation par la formule de Stokes:

$$q\,E = 6\pi\eta a\,v$$

mais il faut tenir compte des ions antagonistes du nuage, qui accompagnent la particule, et du cortège de liquide, qui freinent le mouvement; une expression rigoureuse fait intervenir le potentiel électrocinétique (5), mais on peut se contenter de la formule:

$$q\,E = 4\pi\eta a\,v\,(1+ka)$$

(bien noter le 4 au lieu du 6), k étant un coefficient qui a une valeur de l'ordre de 10^5 cm^{-1}. En dehors de leur action mutuelle les particules sont en outre soumises essentiellement à la force

de pesanteur, qui conduit à un mouvement de vitesse uniforme en raison de la résistance du fluide, la formule de Stokes peut encore être appliquée, mais en toute rigueur il faudrait tenir compte du corrigé du liquide. Finalement, en tenant compte de ce que le champ électrique est inversement proportionnel à la distance à l'axe du fil, chaque particule décrit en première approximation (et pas trop près du fil) une trajectoire parabolique ayant pour axe l'axe du fil. Toutes les paraboles décrites par les particules de mêmes dimensions ont le même paramètre, elles partent toutes à peu près d'un même niveau horizontal résultant de la sédimentation obtenue dans l'intervalle qui sépare l'agitation du bain du moment où le champ électrique est appliqué (cet intervalle de temps était toujours de 15 secondes environ).

Envisageons l'influence de la grosseur des grains, c'est-à-dire du rayon a. La force de pesanteur est proportionnelle au cube de a, tandis que la force électrique varie, par l'intermédiaire de q, comme le carré de a. Si l'on admet la formule de Stokes dans les deux cas, la vitesse horizontale est proportionnelle à a tandis que la vitesse verticale est proportionnelle au carré de a. Les paraboles trajectoires sont donc de plus en plus aplaties vers l'axe à mesure que a augmente, leur paramètre variant comme l'inverse de a. Il en résulte que la fraction des particules de chaque grosseur qui se dépose diminue quand a augmente (d'autant que du fait de la sédimentation préalable les plus grosses particules partent de plus bas). Tout ce qui précède suppose d'ailleurs que le courant ne varie pas au cours du temps, en ce qui concerne ce courant on trouve que le courant transporté par un grain est proportionnel au cube de a et par suite le rendement de l'électrophorèse est indépendant des dimensions des grains; il faut toujours le même courant pour transporter une masse donnée (et au contraire en envisage la charge qu'il faut pour déposer une masse donnée, cet autre rendement, ou masse déposée pour une charge unité, est proportionnel à a).

Si maintenant on considère le bain dans son ensemble, le nombre d'ions positifs susceptibles de charger les divers grains de cuivre est bien déterminé, il est intéressant de savoir comment, dans un champ donné, le courant transporté par les grains, qui en résulte, dépend de la grosseur de ces grains. On trouve que ce courant est proportionnel à la grosseur des grains, mais dans cette étude du bain dans son entier il faut considérer que seuls les grains d'une certaine région sont susceptibles d'atteindre la cathode et de contribuer efficacement au courant; or le "coefficient d'efficacité" d'un gros grain est très inférieur à celui d'un plus petit, il varie plus vite que l'inverse de a. On doit donc considérer que le bain est d'autant plus conducteur qu'il est formé de grains plus petits. Ce résultat est encore plus net si l'on adopte la formule de Stokes corrigée, citée plus haut; dans ces conditions on trouvera aussi que le courant transporté par une masse donnée est plus grand lorsqu'elle est plus dispersée. Quand le champ électrique augmente les coefficients d'efficacité augmentent et la contribution des gros grains se fait de plus en plus sentir

Pour fixer les idées à ce sujet, signalons que pour des particules de 1 micron de diamètre la force électrique exercée par un champ de l'ordre de 1 volt par cm est égale au poids. Dans tous les cas le courant est cependant essentiellement ionique, toutes les indications qui précèdent résultent d'autre part d'une approximation grossière; elles ne sont destinées qu'à guider l'interprétation; en particulier dans la zone du bain située près du fil s'introduisent d'autres facteurs.

Enfin il y a lieu d'envisager comment les charges s'écoulent à la cathode, et on pourrait expliquer par là des différences entre le dépôt électrophorétique et le dépôt par gravité. Une explication analogue peut toutefois être maintenue: les particules déposées garderaient leur charge et entre elles prendraient place les cortèges d'ions; le transport du courant résulterait ainsi de processus secondaires (ions du solvant et éventuellement de l'électrode).

1) L'influence de la tension sur l'aspect des dépôts est toujours qualitativement la même (nous n'envisageons que les bains pouvant donner des dépôts convenables de thorine); le tableau 3 indique les aspects successifs obtenus lorsque la tension croît progressivement (on y reconnaît, plus détaillée, l'influence signalée lorsque nous cherchions essentiellement à obtenir de bons dépôts); il n'y a pas de limite nette pour chacun de ces aspects d'autant qu'il faut tenir compte aussi du degré d'immersion du fil et du temps de passage du courant.

Ces variations d'aspect se traduisent dans une certaine mesure par des variations dans les grandeurs caractérisant les conditions de l'électrophorèse: il faut envisager en particulier les courbes traduisant les variations en fonction de la tension du courant initial et du courant final (les figures 4 et 5 donnaient des résultats aux basses tensions; pour le même bain, où la proportion de l'eau par rapport à l'alcool était de 5 %, la figure 6 correspond à des tensions plus élevées), ainsi que celle qui donne le temps qui s'écoule entre le début de la cataphorèse et l'instant où le courant cesse de décroître pour croître (fig. 7).

[illegible]	[illegible]
1	Faible, lisse, craquelé
2	Sablé fin, un peu ondulé
3	Sablé plus grossier, régulier
4	Sablé grossier, un peu [illegible]
5	Petits [illegible] se détachant facilement
6	Gros mamelons sur un fond ondulé
7	Uni mais avec creux et crevasses
8	Régulier, avec trous

Tableau 3

La partie des caractéristiques I(V) aplatie vers l'axe des abscisses (fig. 4) correspond à la zone 1; l'aspect obtenu provient de ce que les très petites particules sont seules entraînées aux très basses tensions; la figure 7 qui indique alors l'absence de [illegible] confirme cette interprétation la [illegible] sédimentation de la thorine, [illegible]

que même au début. La thorine n'est que très faiblement entraînée. Lorsqu'elle commence à se déposer de façon sensible la durée de décroissance est faible. La sédimentation modifie très vite les conditions de l'électrophorèse car il y a peu de particules qui interviennent. Les courbes I(t) ont alors un coude assez accusé, puis des particules de plus en plus grosses de thorine participent à l'électrophorèse et l'on a une longue région incurvée (le courant électrophorétique étant faible par rapport au courant ionique, il y aura lieu de faire intervenir d'autres considérations que l'augmentation rapide du courant électrophorétique pour expliquer cette forme des caractéristiques). La zone 2 correspond à la première partie de cette région incurvée. le dépôt est fin car seules les particules assez petites ne tombent pas au fond du vase, mais sa surface n'est pas absolument cylindrique car la force électrique est encore faible. La durée de chute du courant augmente avec la tension, traduisant la participation à l'électrophorèse de particules de plus en plus nombreuses, d'où un moindre effet de la sédimentation et une plus grande polarisation (qui, dans le cas contraire, atteindrait d'autant plus vite sa limite que la tension serait plus élevée). Lorsque l'on atteint une tension d'une dizaine de volts, la courbe du courant initial en fonction de la tension commence à être rectiligne: toutes les particules qui n'ont pas sédimenté plus bas que le fil tendant les cathodes qui précédent l'application de la tension peuvent se déposer (sauf certaines très plus lourdes); c'est la zone 3 où le dépôt est devenu plus grossier (gros grains). Le temps de décroissance du courant ℓ atteint une valeur assez stationnaire de l'ordre de 6 minutes.

Au delà la courbe des valeurs finales du courant s'incurve vers le haut, tandis que la courbe de durée s'incurve vers le bas, la zone 4 commence. La force électrique projette les particules irrégulièrement sur la cathode et la polarisation ne s'établit plus complètement (le gaz d'hydrogène se désagrège sous le flux intense des bulles et gêne en raison de la fragilité du dépôt qui tombe continuellement au fond du vase). Ces faits s'accentuent au delà de 75 volts, dans la zone 5, la décroissance du courant se fait par à-coups et l'on atteint très vite la polarisation limite qui n'est plus liée à la sédimentation du bain et qui est faible. De sorte que le courant final est relativement peu différent du courant initial. Le centre de cette zone 5 se trouve vers 40 volts. Le rassemblement se présente sous la forme de petits mamelons; la coagulation qui entoure le fil n'a pas le temps de se former régulièrement avant le dépôt. Les masses circulatives ne peuvent contrebalancer la force électrique qui se produit la floculation irrégulière.

La concentration de la matière favorise cette floculation et l'on obtient des mamelons plus gros et plus cohérents qui adhèrent mieux sur le miroir. Dans la zone 6 vers 60 volts le champ électrique au voisinage du fil est tel que les particules se dépose sont assez grosses pour la floculation qui va se manifester: le dépôt s'améliore lorsque l'on atteint les 75 volts et les mamelons présentent plus de régulari-

té; la polarisation se fait mieux (cf. fig. 7). Il existe cependant des crevasses creusées par le passage des bulles d'hydrogène et des creux aux formes souvent aigues laissés par des blocs trop lourds de thorine qui se sont détachés. Une tension encore plus élevée conduit à une plus grande cohésion (zone 6) : les creux, moins nombreux, prennent la forme de trous et piqures et la polarisation est moins accusée. On limite le nombre de ces trous en diminuant la quantité d'eau dans le bain afin d'avoir un dégagement gazeux moins intense (c'est peut-être ce dégagement qui gêne la formation d'un dépôt lors de l'électrophorèse dans l'eau), mais le bain perd de sa stabilité de sorte que l'on ne peut agir beaucoup sur cette quantité; du moins peut-on éviter toute trace d'électrolyte qui conduit à des défauts analogues (en dehors du nitrate de thorium qui ne doit pas lui-même être en trop forte proportion). On pourra alors obtenir des dépôts acceptables et très épais.

2) Influence du diamètre du fil.

Nous préciserons diverses influences en indiquant dans chaque cas sur un tableau les valeurs de la tension, du courant initial pour une longueur immergée de 3 mm et de la densité de courant initiale pour la partie centrale des principales zones (les valeurs de V et I ne se correspondent pas exactement, ce sont des valeurs arrondies, car le milieu d'une zone n'est pas quelque chose de défini avec précision). Le tableau 4 correspond à un bain ayant la composition suivante, 50 cm3 d'alcool absolu, 1 cm3 d'eau, 8 g de thorine et 0,05 g de nitrate de thorium; le fil est un fil de tungstène de 0,10 mm de diamètre. Le tableau 5 correspond au même bain, mais le fil (en nickel, ce qui n'a aucune importance) a un diamètre de 1 mm.

La résistance de la cuve est plus faible dans le second cas; la formule théorique qui donne cette résistance ρ est

$$\rho = \frac{1}{2\pi\tau} \ln \frac{R}{r}$$

par unité de longueur, τ étant la conductivité spécifique, R et r les rayons du cylindre et du fil. La zone des bons dépôts correspond à des tensions plus basses et à des densités de courant nettement plus basses; la densité de courant I (à la surface du fil) est d'ailleurs proportionnelle au champ électrique à à la surface du fil:

$$I = \tau \times E \ ;$$

on a de plus:

$$V = \tau E \ln \frac{R}{r} \ ;$$

relation qui n'est qu'approchée car en réalité la loi d'Ohm n'est pas vérifiée pour la cuve à électrophorèse. D'autre part la zone 5 des plus mauvais dépôts est plus étendue dans les deux sens. Ces résultats s'expliquent dans une certaine mesure en remarquant qu'une même densité de courant à la surface correspond pour un fil plus gros à une plus grande densité de courant dans le bain, donc à une floculation plus facile et on en conclut que la couche cathodique prévue par la théorie de Hamaker et Verwey n'étant assez

loin dans le bain.

Des renseignements complémentaires sont fournis par un tracé précis des courbes donnant le courant initial en fonction de la tension, la figure 5 correspond à notre fil de nickel pour les basses tensions; la figure 6 donne le résultat pour les 2 fils aux hautes tensions (le bain était d'ailleurs différent de celui qui a été précisé plus haut). La différence d'aspect est frappante: pour le gros fil on n'observe plus la courbure de la caractéristique jusque vers 10-20 volts, seul subsiste un coude assez peu accusé au voisinage du volt. Si l'on forme pour une même tension, le rapport des valeurs initiales des courants dans les 2 cas, ce rapport diminue lorsque la tension augmente (tableau 5') et tend vers la valeur 1,63 fournie par la formule donnant la résistance du bain. L'explication de ces résultats semble être la suivante: le champ électrique varie beaucoup lorsqu'on se déplace dans le bain de l'anode à la cathode, surtout au voisinage du fil et spécialement s'il est très fin; il en résulte que la "réaction" du bain pour une tension donnée n'est pas homogène, particulièrement aux tensions modérées car le comportement de la thorine varie surtout dans la zone des champs faibles. Ensuite, pour les tensions plus élevées, le bain réagira d'une façon plus uniforme et la courbure cesse. Pour le gros fil le manque d'uniformité n'est jamais accusé et la courbure disparaît. C'est notamment le couche de Hamaker et Versey qui se comporte très différemment dans les 2 cas.

5) En vue d'expliquer plus à fond la forme des caractéristiques relatives au courant initial nous allons faire intervenir d'autres considérations. Il y a lieu par exemple de faire un rapprochement entre ces caractéristiques et celles qui ont été obtenues par Hollmann (6) pour des solutions colloïdales de graphite dans l'huile. Hollmann envisage une polarisation des particules de la suspension qui deviendraient des dipôles sous l'action du champ électrique (analogie avec la polarisation d'un diélectrique et avec les effets magnétiques sur la limaille de fer par exemple), particulièrement au voisinage du fil où le champ est très intense. Nous aurions ainsi une suspension analogue en un certain sens aux semi-conducteurs, les particules, sous l'influence du champ électrique, formant des cosines orientées. La courbure des caractéristiques traduirait alors l'effet antagoniste de polarisation qui s'établit progressivement jusque vers 20 volts et la saturation est atteinte, la caractéristique devient dès lors rectiligne et il y a une sorte de f.e.m. de polarisation interne du bain (qui s'établit d'ailleurs à peu près instantanément). Hollmann a donné une interprétation un peu différente de la non-linéarité de ses caractéristiques: les tensions un peu élevées, qui augmentent les forces d'attraction électrostatique, rendent plus importantes la semi-conductivité grâce aux meilleurs contacts le long des chaînes que forment les particules, mais il opère sur un bain plus visqueux qui lui permet d'observer aussi des phénomènes d'hystérésis aux fréquences suffisantes. Pour nous une polarisation convient mieux surtout en faisant intervenir avec chaque particule son atmosphère d'ions antagonistes: cet ensemble se déformerait sous l'action du champ électrique.

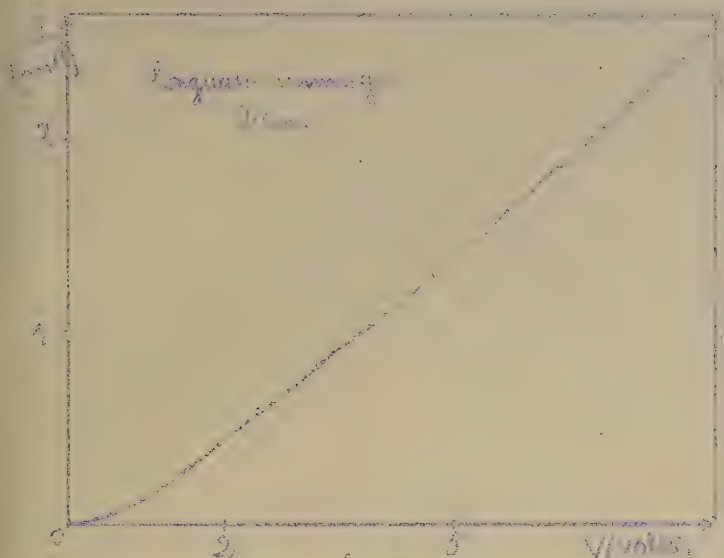


fig. 8

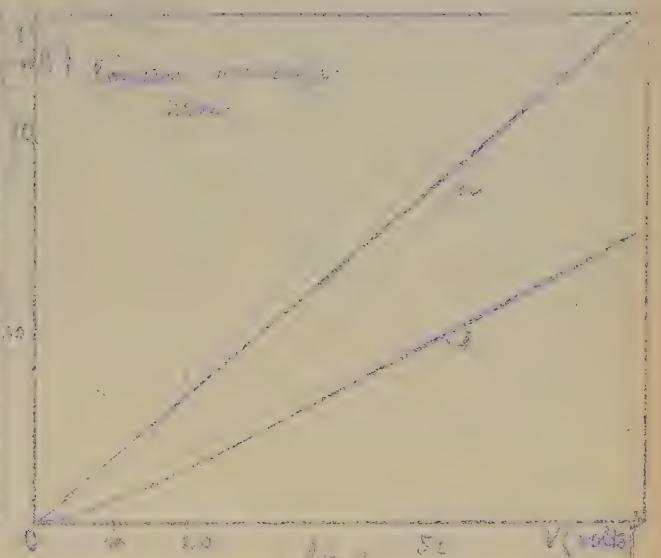


fig. 9

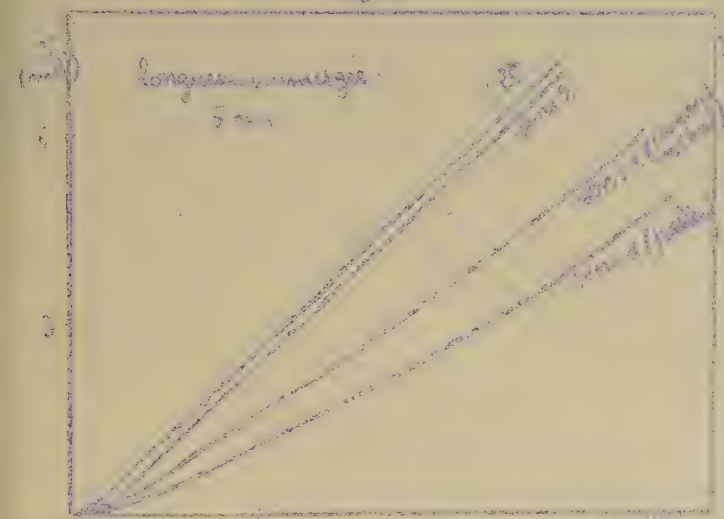


fig. 10

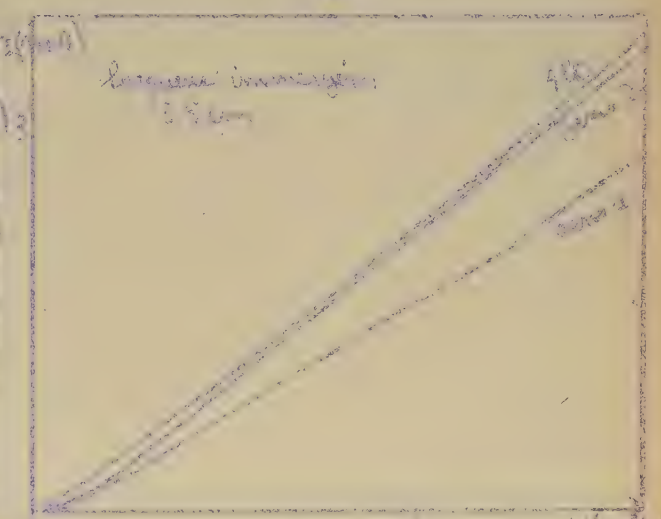


fig. 11

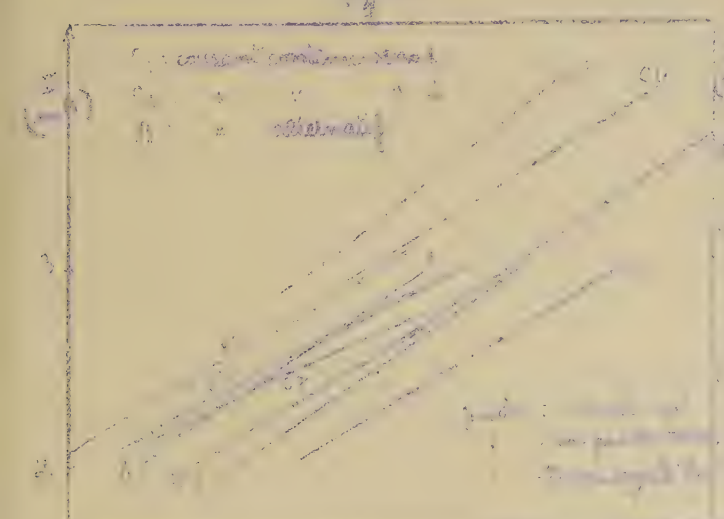


fig. 12

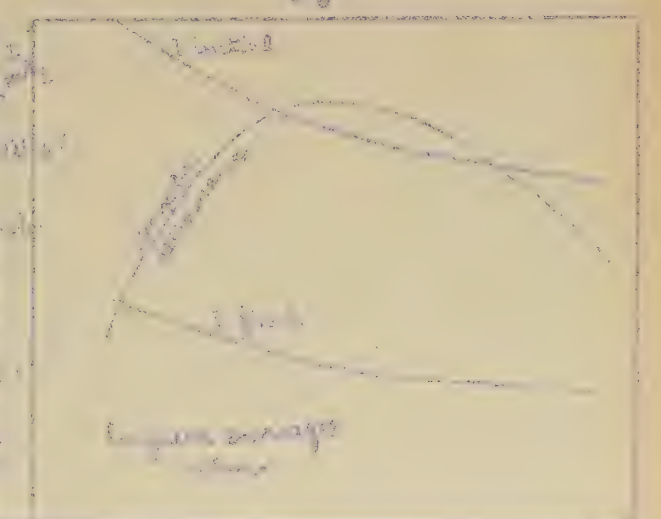


fig. 13

On peut envisager une autre explication de la courbure des caractéristiques du Zéraun (nouveau). Le couple de Kasker et Yarnay serait comme exerce une répulsion sur les particules qui n'ont supposées et l'on obtient un effet régulateur du charge d'espace qui limite le courant. Au-dessous du volt le courant est presque nul. Pour l'année de la caractéristique, le champ permet de vaincre de plus en plus la charge d'espace (partie inclinée de la caractéristique) enfin un effet stable est obtenu. Le champ efficace au voisinage du fil étant inférieur au champ appliqué en raison de la charge d'espace, il sera que le courant est plus faible que celui que l'on estimerait sans ce phénomène, il faut ajouter un champ antagoniste, c'est-à-dire une f.é.m. On peut aussi, en remarquant que le courant s'écarte progressivement jusqu'à une certaine limite de celui prévu par la loi d'Ohm, admettre que la charge d'espace est d'autant plus vite établie que le contact est plus élevé de sorte que son effet sur le courant initial s'accentue à mesure que la tension croît jusqu'à la limite où le champ résultant à la surface du fil a pénétré sa valeur stable dès qu'on peut lire le courant initial. Avec un gros fil le gradient décroissant du champ électrique près du fil étant beaucoup plus faible, la charge d'espace sera beaucoup moins importante, plus faible et se formera plus lentement. Le courant sera peu accentué et le champ antagoniste, faible, conduit à une rapide f.é.m. interne. Dans tous les cas la charge d'espace stable, même lorsque le courant à la surface du fil est intense. Quoi qu'il en soit de cette interprétation, nous adopterons le terme de polarisation.

Pour la conductivité de la cuve dans le sens 2, nous avons trouvé une caractéristique analogue à celle qui a été obtenue avec un gros fil, sauf la courbe moyenne. La caractéristique est partiellement à partir de 2 volt et est alors située au-dessus de celle qui correspond au sens 1) et a donc une faible polarisation. Ce résultat complète les précédents. La polarisation s'effectue essentiellement au voisinage immédiat de la cathode, sous un fort gradient du champ électrique et provient essentiellement des particules chargées positivement qui s'amassent près du fil lorsqu'il est cathode. On constate bien que ce rassemblement n'est pas instantané si l'on regarde la variation du courant pendant la première seconde qui suit l'établissement de la tension dans le sens 1 avec un appareil de mesure à faible inertie, par exemple un oscillographe cathodique. Un court palier fait suite à une décroissance très rapide due précisément à l'établissement de la polarisation du bain. Ce palier ne se maintient pas par suite de la polarisation des électrodes. Toutefois en général avec les appareils de mesure usuels la valeur maxima de la déviation tout au début était déjà nettement plus faible que cette déviation maxima pour le sens 2; dans ce dernier cas cette déviation maxima est la seule qui puisse avoir une signification car le courant décroît ensuite rapidement avec le temps en raison de la polarisation des électrodes. Pour le sens 1 c'est aussi le maximum, en plus du palier, qu'il est bon d'envisager pour faciliter la comparaison des résultats en faisant

les mesures dans les mêmes conditions; cette élongation maxima a bien un sens physique par la concordance des valeurs obtenues en opérant sur diverses sensibilités du milliampèremètre est-ce que la courbure qui subsiste, avec un seuil très net, autour du volt dans le sens 2 (comme toujours dans le sens 1) ne s'explique pas par l'existence d'une f.c.é.m. ordinaire. Il s'agit vraisemblablement encore d'une polarisation du bain ne mettant en jeu que les petites particules (de nitrate) fortement dipolaires, qui se manifestent même aux très basses tensions et quel que soit le sens. La figure 10 précise les formes comparées des caractéristiques dans les 2 sens.

Sur cette figure a été également tracée la caractéristique obtenue en opérant avec une tension alternative, en considérant les valeurs efficaces du courant et de la tension. Il n'y a pas alors de polarisation importante, c'est-à-dire que le temps mis par la polarisation pour s'établir est nettement supérieur à un centième de seconde. La caractéristique n'est toutefois pas absolument rectiligne dans la zone des basses tensions: il y a un léger dépôt de thorine et une légère polarisation, qui a pu se produire pendant la durée de l'alternance 1 et que l'alternance 2 moins efficace n'a pu détruire complètement; ce temps appréciable de dépolarisation, avec par suite une certaine hystérésis, donne donc une légère polarisation moyenne en alternatif (la polarisation des électrodes est elle-même faible). Ce résultat s'étend à la polarisation des petites particules de thorine et du nitrate car le coude au voisinage du volt qu'elle expliquait est lui-même nettement atténué. Ces essais permettent de préciser dans quelle mesure la polarisation est un phénomène dirigé. Rappelons enfin le léger redressement du courant alternatif obtenu dans notre cuve, que nous avons essentiellement interprété par la polarisation des électrodes, la polarisation interne expliquerait un redressement dans l'autre sens et permet par suite d'interpréter notamment le redressement initial des tensions alternatives dans le sens 2, signalé plus haut.

Si l'on considère un bain de nitrate seul, il fournit des caractéristiques (fig. 11) analogues à celles que l'on obtient avec les bains de thorine; cela confirme la polarisation facile des particules de nitrate. Pour mettre en évidence l'influence de la composition du bain, nous avons représenté sur une même figure des caractéristiques obtenues avec du nitrate seul, une faible proportion de thorine et enfin une forte proportion de thorine (fig. 12): la conductivité (initiale) augmente avec la proportion de thorine. On aurait pu s'attendre au contraire d'après notre étude de la mobilité des diverses particules, il faut en conclure qu'un autre effet l'emporte, à savoir la polarisation plus faible pour les grosses particules. Il faudrait tenir compte aussi de la polarisation du véhicule qui a lui-même un moment dipolaire, chaque particule peut d'ailleurs se polariser, indépendamment du cortège qui l'entoure, par les mouvements de charges qu'y provoque le champ électrique. Il serait intéressant de préciser par l'examen des ca-

ractéristiques avec un autre véhicule que l'alcool ordinaire, l'étude des caractéristiques aux diverses fréquences et après sédimentation, le sondage du potentiel aux divers points de la cuve, l'examen des caractéristiques du nitrate dans l'eau, l'étude des variations du pouvoir inducteur spécifique du bain dans les différentes régions, l'étude de cuves d'une géométrie différente. Quoiqu'il en soit la non-linéarité des caractéristiques peut s'appliquer au redressement des courants à fréquence très faible, par un processus tout différent de celui qui expliquait un certain redressement du secteur alternatif.

4) Influence de la composition du bain.

Le tableau 6 correspond au bain décrit en 2) moins le tmf d'eau et à un fil de tungstène de 0,10 mm de diamètre. On voit par comparaison avec le tableau 4 que la conductivité est un peu plus faible (le bain est moins ionisé) et que les zone dépôts correspondent à des tensions et surtout des densités de courant plus faibles: la suspension est en effet moins bonne et par suite coupait plus facilement lorsque la tension s'élève, aux floculations de la zone 5, d'ailleurs le courant électrophorétique est vraisemblablement fait plus grand par rapport au courant ionique de sorte qu'une même valeur du premier correspond à un courant total plus faible.

Le tableau 7 correspond toujours à un bain sans eau et au même fil de tungstène, mais la dilution est 4 fois plus grande. Ce bain, encore moins conducteur, donne surtout des dépôts mamelonnés, la zone 5 s'étendant jusqu'à des tensions et des densités de courant très élevées. Enfin le tableau 8 correspond à un bain ayant la composition suivante: 200 cm3 d'alcool, 17,5 cm3 d'eau, 2 g de thorine et 0,05 g de nitrate de thorium (c'est le bain dilué précédent auquel on a ajouté une quantité d'eau telle que la proportion par rapport à l'alcool ne est plus grande que dans le premier bain étudié), et toujours au même fil de tungstène. Ce bain constitue une très bonne suspension grâce à la quantité d'eau qui permet une bonne ionisation du nitrate et aussi à la dilution, la zone des mauvais dépôts est donc très réduite. Si l'on augmente davantage la proportion d'eau, les dépôts du type 5 se manifestent pour toutes les tensions, sauf pour les plus faibles qui ne conduisent pratiquement à aucun dépôt.

Le tableau 9 donne pour les 2 derniers bains (désignés par les chiffres 7 et 8) quelques renseignements sur l'épaisseur et la densité des dépôts obtenus. Ils semblent indiquer que pour une même quantité d'électricité ayant traversé la cuve, l'épaisseur du dépôt obtenu est plus faible à très basse tension ou après sédimentation.

5) Revenons sur les effets de la sédimentation, tels que la remontée du courant (qui commence précisément au bout d'un temps constant d'électrophorèse dans la région des zones dépôts), en liaison avec des phénomènes connexes. Des expériences avec agitation du bain seraient instructives à cet égard, mais tous les phénomènes seraient perturbés. Il faut d'ailleurs séparer l'effet de la

V (volts)	I initial (mA)	Io initial (mA à la sortie)	Aspect
4	[illegible]	[illegible]	2
15	[illegible]	[illegible]	[illegible]
25	3,8	[illegible]	[illegible]
50	[illegible]	[illegible]	[illegible]
100	26	360	6
220	55	540	7

tableau 2

V	I initial (mA)	Io initial	Aspect
[illegible]	0,35	0,35	2
2,5	[illegible]	[illegible]	2
4	1,8	1,8	3
9	[illegible]	[illegible]	4
35	27,5	27,5	5
140	95	95	[illegible]

tableau 3

V (volts)	I initial NL / I initial [illegible]
10	2,77
15	2,5
25	2,21
50	1,84
100	1,71

tableau 3'

V	I initial (mA)	Io initial	Aspect
5,5	0,15	2,5	2
9	0,4	4	3
15	0,95	9,5	5
35	3,4	34	6
80	8,5	85	7

tableau 6

V	I initial (mA)	Io initial	Aspect
5	0,18	1,8	2
12	0,45	4,5	4
120	6,5	65	5

tableau 7

V	I initial (mA)	Io initial	Aspect
6	0,35	3,5	2
15	1	10	3
25	1,5	15	5
100	8	80	8

tableau 8

Heure	Tension (V)	Durée	Epaisseur
4	1	6'	[illegible]
5	2,4	4'30"	[illegible]
6	4,85	[illegible]	[illegible]
7	9,2	6'30"	[illegible]
8	15,8	4'	[illegible]
9	23,1	2'30"	[illegible]
10	15,6 (après sédimentation)	8'	[illegible]

tableau 9

Sédimentation initiale	Courant (mA) pendant l'application de la tension
[illegible]	0,80 ↘ 0,61 ↗ 0,53
8'	0,98 ↘ 0,84 ↗ 1,14
20'	1,025 ↘ 1,020 ↗ 1,26 →
40'	0,955 ↘ 0,93 ↗ 1,14 →
[illegible]	[illegible]
" " "	↘ 0,83 ↗ 0,93
[illegible]	[illegible]

tableau 10

sédimentation de celui du passage du courant (qui pourrait par exemple provoquer un épuisement du bain en particules légères); ce dernier effet est peu accusé.

Si l'on mesure les densités de courant initial et final à diverses profondeurs on trouve des valeurs un peu différentes, plus élevées aux faibles profondeurs (fig. 1b); il semblerait en outre, comme on l'a indiqué sur la même figure, qu'il y a un maximum de durée de la décroissance du courant pour une profondeur moyenne. Cela s'explique par le fait que les particules les plus profondes sont aussi les plus lourdes. L'aspect du dépôt varie lui-même avec la profondeur (par exemple à tension élevée il est crevassé dans les parties profondes alors qu'il est encore uni dans les autres). Cela donne à penser, en ce qui concerne la remontée du courant, que la sédimentation de la thorine libère partiellement les ions qui étaient adsorbés aux particules; ces ions se fixent aux des particules plus légères; or on a vu que dans ces conditions le courant devait effectivement être plus élevé. Si on réalise la cataphorèse sur un bain qu'on a laissé sédimenter, on trouve bien un courant initial plus élevé qu'avant la sédimentation; l'aspect du dépôt est d'ailleurs très différent (rares plaquettes de nitrate), le dépôt de sédimentation assez régulier, se couvrant d'alvéoles lors du départ de l'eau et de l'alcool lorsqu'on le sort du bain. En outre, après sédimentation, la polarisation des électrodes disparaît presque complètement, tandis que la remontée du courant persiste (le tableau 10 donne quelques résultats quantitatifs pour une tension de 10 volts). Peut-être faut-il considérer que le champ électrique lui-même détache progressivement du fond du vase les ions et les particules très légères qui y étaient adsorbés; ce rôle de la tension se trouve confirmé par le fait que la remontée s'atténue progressivement et que lors d'une nouvelle électrophorèse, après une nouvelle sédimentation sans tension appliquée, le courant initial est un peu plus faible que le courant final précédent. En ce qui concerne la polarisation des électrodes après sédimentation, on constate que l'agitation du bain l'accentue considérablement (après une légère remontée initiale résultant de la destruction de la légère couche polarisante qui existait préalablement); si l'on remarque qu'il n'y a pas de dépôt appréciable dans l'électrophorèse du bain qui a sédimenté, il faut en conclure que la polarisation ne peut se produire nettement que lorsqu'il y a un dépôt et cela s'explique par le fait que l'hydrogène ne se maintient sur la cathode que parce qu'il est retenu par les pores du dépôt, dont d'ailleurs il favorise la formation. On comprend alors aussi la saturation de la gaine d'hydrogène: le rendement de l'électrophorèse diminuant rapidement au cours de l'électrophorèse en raison de la sédimentation, le dépôt se produit essentiellement au début, puis n'augmente plus que très lentement: il en sera de même de la gaine d'hydrogène et la chute du courant qu'elle provoque sera contrebalancée par l'augmentation de la conductivité du bain. On s'explique mieux aussi l'apparence de remontée du courant aux très hautes tensions: les ions libérés par la sédimen-

tation se fixent sur des particules plus petites de thorine, ce qui ne contribue pas à augmenter le courant puisque ces particules elles-mêmes ne participent pas à l'électrophorèse.

Références

(1) H.C. Hamaker et E.J.W. Verwey, Trans. Far. Soc., 36, 1940, 180-185.
(2) E.J.W. Verwey et J.Th.G. Overbeek, Thery of the stability of lyophobic colloids, Elsevier Publ. Co, Amsterdam, 1948.
(3) E.J.W. Verwey, Trans. Far. Soc., 36, 1940, 192
(4) Ch. Biguenet, Le Vide, 10 & 11, 1947, 304.
(5) J.Th.G. Overbeek, Advances in colloid science, New-York, 1950, III, 97-135.
(6) Hans E. Hollmann, Journ. Appl. Phys., 21, 1950, 402-413.

CHAPITRE III

TUBES EXPERIMENTAUX

DETERMINATION DE LA TEMPERATURE

I- PREPARATION DES TUBES EXPERIMENTAUX.

Nos cathodes, une fois préparées, étaient montées dans les tubes expérimentaux destinés aux diverses études : pour les essais simples et rapides nous opérions sous une cloche à vide munie de conducteurs en communication avec l'extérieur grâce à des scellements verre-métal. Ces tubes expérimentaux étaient réalisés avec des éléments de tubes radio usuels. L'armature était un pied en cristal avec passages en copper-clad pour les tiges de nickel destinées à servir d'électrodes ou de supports. Les opérations de montage étaient effectuées à l'aide d'une soudeuse à points: la cathode était montée avec un ressort formé d'un ruban de molybdène soudé au tungstène par l'intermédiaire de

tantale ou de nickel ce qui la maintenait bien rectiligne à toute température. Le diamètre du fil support de tungstène a toujours été pris égal à 0,1 mm; il était en effet commode d'adopter toujours le même diamètre et la faible valeur choisie présente divers avantages (par exemple il suffit d'un courant de l'ordre de 1 ampère pour amener la cathode à sa température de fonctionnement, ce qui permet d'utiliser des fils d'amenée assez fins).

Nos tubes expérimentaux contenaient en général d'autres électrodes, en particulier des plaques formant anodes. Elles étaient en molybdène ou en tantale; le tantale a l'avantage d'avoir un point de fusion plus élevé, d'absorber les gaz résiduels et de dégazer presque complètement à des températures relativement faibles, de l'ordre de 800° (ces propriétés ne sont toutefois pas sans inconvénient, car si l'ampoule n'est pas parfaitement vidée et l'anode parfaitement dégazée les gaz absorbés par celle-ci s'échapperont lorsqu'elle sera chauffée par le bombardement électronique), il est par ailleurs facile à travailler et à souder. Avant montage les anodes ont subi les traitements classiques: dégraissage au trichloréthylène, nettoyage du molybdène en le trempant dans une solution de nitrite de potassium mélangé de nitrite de sodium puis en le plaçant dans la flamme d'un chalumeau à gaz, décapage du tantale par l'acide fluorhydrique, recuit du molybdène dans l'hydrogène et du tantale sous vide (le tantale traité par l'hydrogène devient en effet extrêmement fragile), certaines opérations étant suivies d'un lavage, d'un rinçage et d'un séchage (il convient d'éviter l'oxydation du tantale qui le noircit). Ces traitements n'étaient d'ailleurs effectués que lors de la première utilisation des pièces correspondantes, qui étaient manipulées avec toutes les précautions nécessaires lorsqu'elles étaient récupérées dans un tube déjà étudié pour être montées dans un autre.

Après montage des électrodes sur le pied, l'ampoule lui était soudée à l'aide de la machine à fermer, puis le tube était soudé par son queuset sur la rampe de pompage. La canalisation de pompage utilisée était en verre et du type classique (pompe préliminaire à palettes à double étage, pompe à diffusion de vapeur de mercure) avec les accessoires usuels destinés à éviter toute vapeur (piège à air liquide ...); le vide atteint, mesuré à l'aide d'une jauge à ionisation, était de l'ordre d'un millionième de mm de mercure. Les traitements sur pompes ont été conduits de la façon habituellement utilisée pour les tubes radio: étuvage pendant une demi-heure à 400° destiné à assurer le dégazage de l'enveloppe, chauffage des conducteurs et spécialement de l'anode à l'aide d'un four à induction afin d'en assurer également le dégazage (opération pratiquée à plusieurs reprises en laissant la pompe éteindre la lueur produite par les gaz), puis chauffage de la cathode, qui était portée seulement à une température de l'ordre de 1000° (pour la dégazer) afin d'étudier complètement son comportement ensuite (cela exige qu'il ne se produise plus de dégazage appréciable de la cathode au delà de 1000°; nous préciserons plus tard qu'il en est bien ainsi). Ce chauffage modéré de la thorine produit lorsque le

dépôt a été trempé dans le collodion un noircissement intense qui disparaîtra progressivement par les traitements thermiques ultérieurs; même lorsqu'on n'a pas utilisé de collodion, le chauffage modéré de la cathode produit un léger noircissement, qui disparaît peu au-dessus de 1000°; il provient certainement des particules en suspension dans la flamme des chalumeaux de la machine à fermer, car il ne se produit plus quand le fil est chauffé sous une cloche à vide.

Avant scellement du tube, un "getter" très actif au baryum est dégazé puis vaporisé par haute fréquence. Il maintiendra dans le tube expérimental un excellent vide, malgré les traces de gaz encore susceptibles de s'échapper (à condition toutefois qu'il y en ait très peu). Enfin, une fois scellé, le tube est muni d'un culot approprié.

II- MESURE DE LA TEMPERATURE ET MESURES ANNEXES

Nos mesures seront essentiellement électriques; leur précision est bonne, mais nous éviterons de faire des comparaisons de détail d'un tube expérimental à un autre car il n'existe pas deux tubes identiques. Les valeurs absolues des grandeurs que nous mesurerons ne seront donc connues qu'avec une précision moyenne, mais leurs variations pour un tube expérimental donné à la suite des divers traitements seront bien connues, ce sont d'ailleurs ces variations qui sont les plus intéressantes.

La principale mesure est celle de la température de la thorine (l'épaisseur d du revêtement était mesurée à 2 % près environ à l'aide d'un microscope à micromètre oculaire réalisé avec une distance frontale suffisante pour les observations à l'intérieur de l'ampoule). Cette mesure peut être effectuée par les mêmes méthodes que pour les cathodes à oxydes ordinaires, qui sont au nombre de 3 (1) en excluant toutes les méthodes non classiques qui sont moins sûres:

1) On fait une mesure pyrométrique de la température de la surface du revêtement (ce qui nécessite la connaissance de l'émissivité spectrale g ou totale e de la surface).

2) On mesure la puissance W appliquée au filament, d'où l'on déduit la puissance w dissipée par cm2 de surface de la cathode. On a:

$$w = e \sigma T^4$$

σ étant la constante de Stefan et T la température vraie en degrés Kelvin. On en déduit T à condition de connaître e.

3) On détermine la température T' du métal support, soit par pyrométrie s'il est partiellement découvert (son émissivité optique doit alors être connue), soit par la mesure de sa résistance électrique (on doit connaître la variation avec la température les négligeant l'influence du dépôt). On peut parfois admettre que la température de la surface du revêtement est la même que celle du support; sinon on en déduit la température de la surface émissive en égalant les quantités de chaleur qui entrent et qui sortent de la couche; dans le cas d'une symétrie plane, on a:

$$\lambda(\lambda - \lambda_0)(\lambda - \lambda_1) = \lambda e T^4$$

à avant la conductrité thermique de la gomme (cela n'nécessite la connaissance de e et de k.

A ces méthodes on peut ajouter l'emploi de couples thermo-électriques, 3-5% par exemple (1), peu pratiquement toutefois avec des ribrauxes des résistances. Nous disposons d'un bon micropyromètre monochromatique type Holborn à disparition de filament fonctionnant dans le rouge ($\lambda = 0,65\ \mu$), nous avons donc utilisé les méthodes pyrométriques. Le nombre est peu sûre car, comme nous le verrons, l'émissivité ébarbrale de la thorine dans le rouge est mal connue et susceptible de variations. La première méthode est facilement mise en oeuvre en dénudant le support suivant une petite surface, ce qui nous permet d'en effectuer la pyrométrie et d'obtenir T_1. Les précédents expérimentateurs ont admis que, pour la thorine, la chute de température à travers le revêtement était négligeable; cela peut être une très grossière approximation (cf. Ch. V et VI), mais il est certain que la pyrométrie du support donne au moins un renseignement précis sur la température des couches profondes de thorine, et c'est pourquoi la température du support nous servira en général de repère pour le comportement de la cathode. La deuxième méthode est elle-aussi peu sûre car e est mal connu; de plus il est difficile de bien tenir compte de la non-uniformité de température le long du fil, tandis que la pyrométrie peut s'effectuer en tout point. Le raisonnement d'une méthode complexe est d'ailleurs lui-même compliqué, une partie peut provenir du support, de sorte qu'il n'est même pas certain que l'on puisse dériver les deux formules qui précèdent. En particulier la dernière supposait que toute la puissance produite dans le support était transmise par conduction à travers la thorine, ce qui est certainement loin d'être réalisé. De toutes façons, nous verrons que la valeur du courant de chauffage ne peut permettre de repérer la température, de sorte que la pyrométrie doit être faite constamment, le chauffage étant généralement assuré par des accumulateurs afin d'obtenir une bonne stabilité.

La Cathode d'une bonne mise au point, quelques précautions sont nécessaires pour une bonne pyrométrie. Par exemple, dans les lampes ordinaires une ampoule entoure la cathode, un trou suffisamment grand devait y être pratiqué afin de viser la cathode sans diaphragmer le pyromètre, si l'anode est cylindrique elle agit en outre comme miroir de Cornu et le système des pseudo-images (lieux de focalisation) secondaires parallèles à celle-ci et qu'il faut bien distinguer de la cathode. La vitre de l'ampoule amène lui-même des perturbations, non seulement parce que le fil apparaît déformé (et les rayons extrêmes dans le pyromètre n'arrivent pas l'ampoule sous une incidence normale), mais surtout parce qu'il diminue le nombre de la cathode. Ce point a été étudié en détail par Jones et Langmuir (1), qui ont montré que, sauf pour certaines positions particulières du filament (que nous avons toujours évitées), la correction est la plus une quelle, facile à évaluer, qui serait dûe à

l'interpolation d'un plan à forme parabolique. Il faut enfin éviter la contamination du tungstène comme à la pyrométrie. Nous avons vu que ceci avait eu lieu dans les mesures de température de brillance de la lecture des résistances de l'ordre de 5°; pour le tungstène la résistance qui prime beaucoup en raison de l'important écart à la loi de Lambert qu'il présente (la brillance d'un fil de tungstène possède un maximum pour une incidence comprise entre 0 et 5° de sorte que le fil apparaît relativement sombre au centre et sur les bords). Elle est de l'ordre de 10° pour les températures assez basses, de 20° pour les températures élevées. Une telle précision est bien suffisante eu égard aux diverses influences perturbatrices et imperfections.

Pyrométrie du tungstène.

La mesure de la température d'un fil de tungstène chauffé dans le vide peut être effectuée à l'aide d'un micropyromètre ou par la mesure de la puissance appliquée au filament ou de sa résistance. Nous allons voir que ces méthodes ne doivent pas être employées au hasard et que le pouvoir émissif du tungstène est soumis à des variations, ce qui justifie cette étude préalable du support.

Si l'on mesure la température de brillance Tw en un point bien déterminé voisin du milieu d'un fil de tungstène propre ainsi que la tension v à ses bornes en fonction du courant de chauffage I, on trouve des valeurs différentes pour un même courant lorsque le fil a subi dans l'intervalle des traitements à température plus élevée. Le tableau 1 indique des traitements successifs effectués sur un fil d'où résulte la signification des courbes des figures 1 et 2 qui représentent Tw et v fil en fonction de I. De telles anomalies ne sont pas particulières au tungstène. La figure 3 représente des courbes successivement décrites pour un fil de molybdène proche de 0,15 mm de diamètre (toujours sous vide) et portant Tw en fonction de I. La courbe 1 du début diffère de la forme 1' que l'on aurait dû obtenir, ce qui montre qu'à partir d'une certaine valeur du courant se produit une modification progressive du fil se traduisant par une augmentation de sa température de brillance pour un courant de chauffage donné, effectivement si l'on se limite au nouveau de température de brillance pris par ces courants plus faibles, on trouve la courbe 2 comme conforme de la loi. Il y a encore une évolution pour des températures supérieures et l'on obtient enfin une courbe unique 3, après un traitement prolongé à température élevée. La stabilisation est atteinte. Dans ces conditions l'émission sera à courant plus faible que le fil aura été porté avant l'expérience à une température plus élevée (par exemple lors de l'essai des lampes, qui doit intervenir assez souvent pour le fil de tungstène que nous étudions) ou encore que les courbes 1 et 2 soit prolongé indéfiniment, ceci pour que les fils qui seront utilisés dans la suite ne "flashing" assez énergique.

Pour expliquer les diverses courbes obtenues, il est com

mode d'envisager les courbes des figures 4,5 et 6 qui relient respectivement Tw à Tcvf, R à W et R à Tw. Les courbes successives d'une même figure sont les unes au-dessus des autres à l'exception des courbes de la figure 6 qui sont beaucoup plus resserrées et réparties assez irrégulièrement, ce qui nous conduit à les confondre; au point de vue quantitatif on voit en moyenne que les variations de W pour une même valeur de la température de brillance ou de la résistance sont supérieures à 25 %, tandis que les variations de R pour une même puissance W sont supérieures à 7 %.

On peut chercher la cause de ces variations dans celles de la résistivité du fil pour une température donnée (qui pourraient provenir par exemple de la formation de carbure de tungstène). Mais alors les écarts des courbes de la figure 4 ne devraient pas exister et il y en aurait entre celles de la figure 5. C'est en réalité une variation de l'émissivité totale sans changement de l'émissivité spectrale dans le rouge et sans changement de la résistance, pour une même température vraie, qui explique nos observations. En effet, si on examine les figures 5 et 6 qui contiennent tous les résultats, on voit que la figure 6 est en accord avec nos deux dernières hypothèses, qu'elle rend simultanément obligatoires, tandis que la figure 5 indique alors une augmentation progressive de la température pour une même valeur de W, c'est-à-dire une diminution de l'émissivité totale. L'hypothèse de variations de toutes les grandeurs à la fois, qui est la seule autre possible, permettrait aussi d'expliquer nos résultats, mais nous n'avons pas de raison de faire intervenir deux propriétés curieuses au lieu d'une. Pour notre filament actuel la variation de l'émissivité totale était de 25 à 30 %. Il serait intéressant de chercher si l'émission thermionique varie aussi et de préciser la zone où l'émissivité spectrale varie. Des anomalies dans l'émissivité du tungstène ont justement été signalées par Brinkman, Rutgers et de Vos (4) en ce qui concerne la longueur d'onde, ces anomalies n'apparaissant qu'au-dessus de 1500°K; ils indiquent des écarts importants entre les émissivités spectrales mesurées par les divers auteurs dans le violet, voilà sans doute la zone que nous cherchions.

La cause de la variation peut être cherchée dans la présence d'impuretés (l'addition d'un peu d'oxyde de thorium au tungstène, souvent pratiquée dans l'industrie, a une grande influence (5)) ou l'existence d'une couche de gaz adsorbée au métal (6), les divergences entre les mesures des divers auteurs peuvent aussi s'expliquer par les variations du poli de la surface et de la recristallisation (on sait par exemple que la structure après recristallisation n'est pas la même suivant que le fil est étouffé en courant continu ou en courant alternatif (7)). Il est remarquable que ces phénomènes n'altèrent pas la valeur de la résistance (notamment la recristallisation, qui rend le tungstène [illegible] ce résultat a déjà été observé (8). L'observation microgrammique ne révèle aucun changement superficiel notable, si ce n'est une propreté accrue et un léger nivellement des aspérités. [illegible]

[illegible] par vieillissement que la [illegible] du tungstène se révélait stable [illegible] au vieillissement préalables non [illegible] qui indiquent qu'il en est bien ainsi. Soulignons en [illegible] que cet état est toujours obtenu à peu près de la même façon. Pour avoir le principe, résultat est la constance du pouvoir émissif dans le rouge qui nous permettra d'obtenir la température [illegible] en nous [illegible] cette vieillissement, en soupçonnant les valeurs [illegible] après vieillissement qui sont en bon accord dans le rouge (3). La température d'un fil non vieilli [illegible] à partir de la valeur de R, étudiée par divers auteurs (1)(2), mais il [illegible] de faire la correction des [illegible]. Pour nous cette [illegible] de la résistance du tungstène est [illegible], car les variations de résistance que nous [illegible] nos mesures [illegible] de la théorie. La variation [illegible] nous permet peu si le tungstène est [illegible].

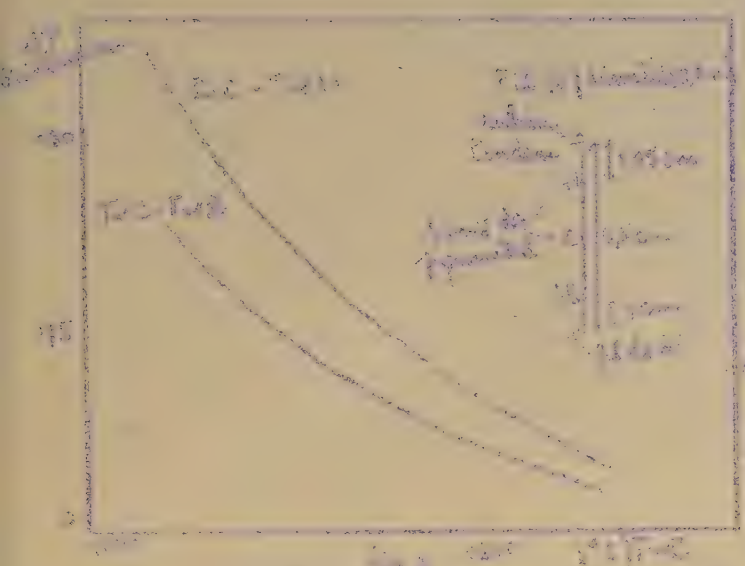
III- VARIATION DE TEMPÉRATURE LE LONG DE LA CATHODE.

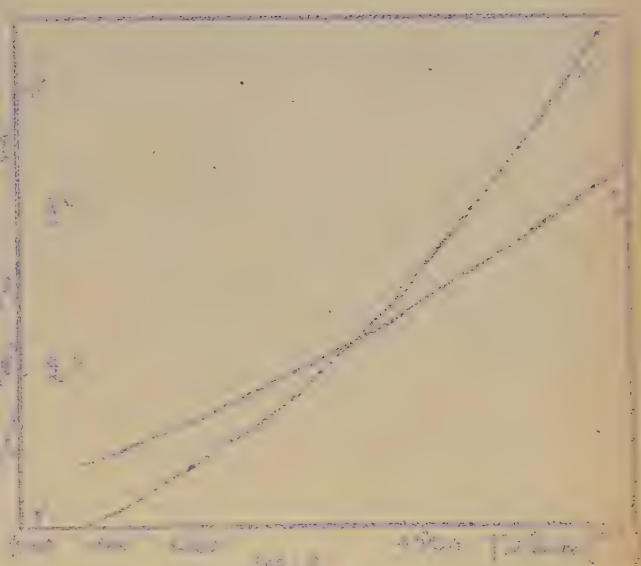
La [illegible] du refroidissement des bords (3) se manifeste pour nos cathodes. Mais en outre, pour un fil parfaitement [illegible] il y a une différence de température entre un point de la [illegible] et un point de la zone découverte, qui dépend de l'état de vieillissement et de nature et dont l'étude peut [illegible] sur les variations de certaines [illegible]. La température [illegible] des thermoïnes est [illegible] différente [illegible] de la [illegible]. L'équation différentielle [illegible] la variation de température le long du fil s'écrit:

$$r\,I^2 + \left[k\,\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{dk}{dT}\left(\frac{dT}{dy}\right)^2 \right]\pi\frac{D^2}{4} = e\,S\,\sigma\,T^4 ,$$

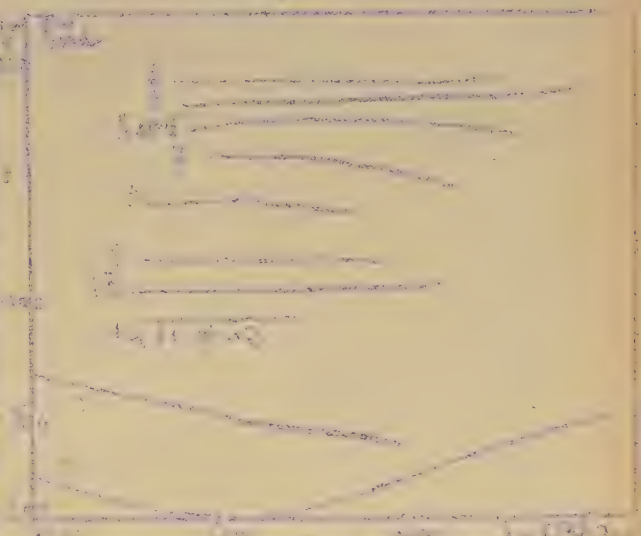
r étant la résistance par unité de longueur de la cathode, k la [illegible] thermique, T la température [illegible] au point d'abscisse x, I le courant traversant la cathode, D son diamètre, e [illegible], r la résistance [illegible], S la surface [illegible] de longueur. La complication essentielle provient [illegible] il faut faire intervenir 2 substances différentes, le [illegible] la thorine, un rayonnement complexe et une chute de [illegible] 7 des températures lues sur un fil de tungstène nu [illegible] et de longueur voisine de ceux qui nous servent [illegible] cathodes, la température le long du fil est [illegible] qu'elle est plus élevée; à titre de repère [illegible] 8 indique les valeurs de I et v pour ce [illegible] Eu toute rigueur, l'[illegible] aux deux extrémités [illegible] que le fil est chauf- [illegible] Thomson).

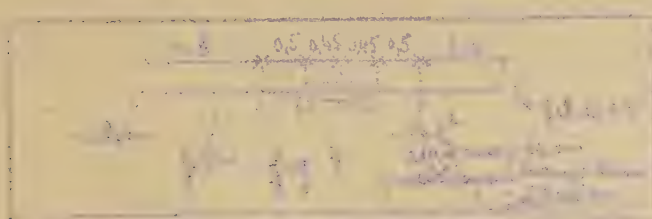
[illegible] en évidence par le tableau [illegible] thermiques, quelques [illegible] fil recouvert irrégulièrement

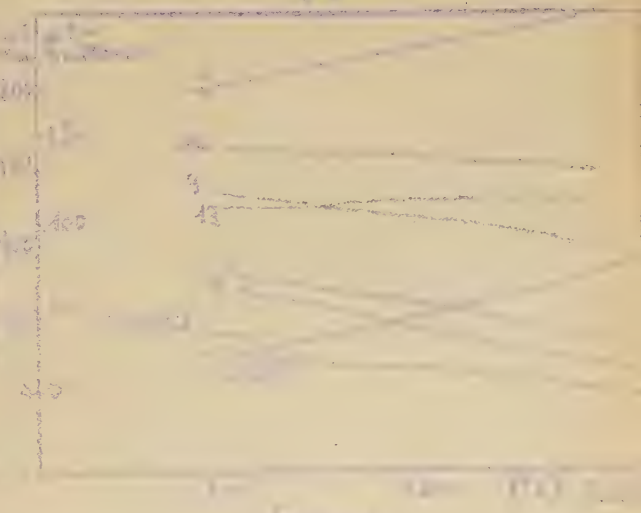




		1512	1388	1370	1324	1305
		1092	1020	990	1062	1009
		1348	1258	1204	1363	
		1268	1158	1088	1204	
		1368	1268	1220	1350	
		1100				
		1230				
		1436			1304	1475







matisé sur la figure 9 qui indique également les points de pyrométrie. Il en résulte que le tungstène nous-mêmes à la thorine est nettement plus froid qu'en l'absence de thorine, ce phénomène étant moins secondaire lorsque la thorine a été portée auparavant à une température élevée. Pour préciser nous envisagerons une autre cathode, que nous étudierons plus tard à d'autres points de vue sous le nom de cathode n° 1; le support de tungstène a une longueur de 5 cm; il est recouvert dans sa partie centrale, sur une longueur de 2 cm, d'une couche de thorine d'épaisseur 36 microns en moyenne au cours des traitements. Le tableau 3 indique une fois pour toutes les états successifs envisagés de la cathode résultant des traitements successifs à haute température; ces divers états se trouvent ainsi repérés par des numéros, et les courbes correspondantes porteront le même numéro. La figure 10 représente, en fonction de la température de brillance, au centre de la cathode du tungstène, l'écart entre cette température de brillance et la température de brillance du tungstène à une distance de 1,15 cm de ce centre; elle traduit la grande variabilité de cet écart avec l'état de la cathode; en particulier une évolution importante se produit à une température de l'ordre de 1850°K (elle correspond à quelque chose de fondamental, que nous retrouverons). D'où résulte un important relèvement de la température du centre du fil par rapport à celle des bords.

(la thorine est presque complètement évaporée)

Un général exposé des phénomènes va apparaître sur trois cathodes n° 2. Le fil de tungstène, long de 4 cm est partiellement recouvert d'un dépôt de thorine de 2 cm d'épaisseur. Le tableau 4 indique les traitements successifs de la cathode et la figure 11 représente, en fonction de la température de brillance de la cathode, l'écart entre cette température et la température de brillance du tungstène à une distance de 1,05 cm de ce centre. On voit que le refroidissement des bouts s'accentue d'abord pour un traitement jusqu'à 1850°K, puis il diminue progressivement à mesure que la température de traitement augmente. Lorsque la thorine s'évapore par un traitement très poussé [illegible] Il y aurait d'ailleurs lieu de [illegible], de la durée des traitements [illegible] faite sur d'autres [illegible] nous venons d'indiquer.

Le refroidissement des bouts est un phénomène gênant car [illegible] la température de la cathode n'est pas uniforme

[illegible] peut régulariser dans une certaine mesure la température en [illegible] [illegible] de thermo que la partie médiane du fil). Il existe [illegible] méthodes principales pour l'éliminer: l'une consiste à utiliser des prises de potentiel entre lesquelles la température peut être considérée comme uniforme, de façon à ne faire des mesures que pour cette zone; la seconde consiste à faire chaque expérience avec 2 fils de longueur différente, si les 2 longueurs sont suffisantes, la répartition des températures le long des 2 fils sera la même pour une même température médiane à [illegible] près que la zone médiane à température uniforme aura, pour le fil le plus long, une longueur supérieure, la différence des longueurs des zones médianes étant égale à la différence des longueurs totales; on obtiendra donc la valeur d'une certaine grandeur pour cette différence de longueur et pour la température médiane en prenant la différence des valeurs obtenues avec les 2 fils.

Ces méthodes sont assez incommodes et elles ne peuvent s'appliquer à toutes les études; nous les avons rarement utilisées d'autant que les corrections étaient pour nous relativement réduites en raison du faible diamètre de nos cathodes et de la température relativement élevée. Toutefois pour les grandeurs qui varient très vite avec la température nous avons fait une correction pour chaque mesure en faisant intervenir une "longueur équivalente" du fil ou longueur telle que, si elle était toute entière à la température médiane du fil, la grandeur considérée prendrait la même valeur que celle qui a été effectivement mesurée. Pour trouver cette longueur équivalente pour un tube donné, une température et un état de la cathode donnés et une propriété donnée, il nous suffisait d'effectuer la pyrométrie de la cathode en plusieurs points et d'en déduire la variation le long de la cathode de la fonction donnée de T, soit f(T); on a alors, si f(T) correspond à l'unité de longueur:

$$\int_0^l f(T)\,dx = l_0\, f(T_{centre})$$

x désignant l'abscisse sur le fil de longueur l et l_0 la longueur équivalente. Cette équation était résolue graphiquement. Le tableau 5 donne quelques longueurs équivalentes ainsi obtenues pour

$$f(T) = A \exp\left[-e\varphi/kT\right]$$

En ne tenant pas compte de la correction des bouts on fait sur [illegible] une erreur de l'ordre de 1[illegible] %. Pour les études thermioniques la correction des bouts est éliminée par l'emploi d'anneaux de garde.

Références.

(1) J.P. Blewett, Journ. Appl. Phys., 10 [illegible]

(2) F. Haydn Morgan et [illegible] Danforth, Jen. Appl. Phys., [illegible], [illegible]-113.
(3) Jones et Langmuir, Gen. El. Rev., 30, 1927, 310.
(4) [illegible] Brinkman, [illegible] et [illegible] de Vos, Revue d'Optique, [illegible] 1948, 426-430.
(5) [illegible] et [illegible], Bull. Bur. Standards, 14, 1918, 107.
(6) H.B. Wahlin et [illegible] Whitney, Phys. Rev., [illegible], 1935, 458 et 50, 1936, 735.
R.E. Stephens, J. Opt. Soc. Am., 29, 1939, 150.
(7) R.P. Johnson, Phys. Rev., 54, 1938, 459.
(8) Geiss et van Liempt, [illegible] Metallkunde, [illegible], 1925, 19[illegible]
(9) Worthing, Phys. Rev., 10, 1917, 377.
H.C. Hamaker, Thèse, Utrecht, 1934 et Physica, 3, 1936, 561.
Forsythe et Worthing, Astrophys. Journ., [illegible], 1925, [illegible].
C. Zwikker, Arch. Nederland. Sc. Ex., [illegible], 1925, [illegible].
Jones et Langmuir, Loc. cit.
Geiss, Annalen der Physik, 79, 1926, 85.
Forsythe et Watson, J. Opt. Soc. Am., 24, 1934, [illegible].
F. Hoffmann et Willenberg, Phys. Z., [illegible], 1934, 713.
(10) Geiss, Loc. cit.
Forsythe et Watson, Loc. cit.
(11) Zwikker, Loc. cit.
Jones et Langmuir, Loc. cit.
Forsythe et Worthing, Loc. cit.
A.G. Worthing, Phys. Rev., 4, 1914, 524.
G. Hibaud et [illegible], Ann. de Physique, 7, 1927, 5.
W. Bush et [illegible], Gould, Phys. Rev., [illegible], 1927, [illegible].
I. Langmuir, G. Mac Lane et R.B. Blodgett, Phys. Rev., 35, 1930, 478-503.

-.-.-.-.-.-.-.-.-

CHAPITRE IV

ÉVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE

ET STRUCTURALE DE LA CATHODE

Les premiers renseignements sur l'évolution de nos cathodes sous vide en fonction de la température seront fournis par une étude directe des variations de structure. Toutefois un rappel de quelques propriétés physico-chimiques de la thorine nous permettra d'abord de faire quelques prévisions.

I- PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE LA THORINE.

La thorine se présente quand elle est pure sous la forme d'une poudre blanche très réfractaire (fondant vers 2200° avec volatilisation partielle); elle est obtenue par calcination modérée de l'hydroxyde de thorium ou d'un sel formé par le thorium avec un oxacide volatil, sulfate qui conduit à une poudre dure et compacte, nitrate qui donne une poudre légère. Celle que nous utilisons a été préparée par ce dernier procédé; elle est très pure, ce qui est essentiel (environ 5 millièmes d'impuretés siliceuses).

Quelques propriétés chimiques vont nous permettre de prévoir des conditions d'activation ou des empoisonnements de nos cathodes. La thorine est très stable (1); sa chaleur de formation serait de 326 Calories suivant un auteur, 43 Calories par atomogramme d'oxygène suivant un autre, et sa dissociation thermique très faible (coefficient de dissociation égal à 10^{-27} à 2000° et à 6.10^{-6} à 3000°). La thorine est donc difficilement réductible. Elle n'est pas réduite par l'hydrogène à 2000° et 150 kg par cm2 (2); toutefois la réduction s'opère en présence d'un métal comme le tungstène. Certains réducteurs énergiques agissent sur la thorine en se combinant aussi au thorium; ainsi le carbone (3), qui n'agit pas à la pression ordinaire, donne sous vide à 1600° du carbure de thorium, le bore et le silicium donnent un bosure et un siliciure (4). Le nombreux corps à chlore mobile donnent du chlorure de thorium. Mais il convient de bien souligner que les propriétés de la thorine que nous étudions sont influencées par des modifications chimiques infimes de sorte que ce qui est [illegible] pour nous peut être faux à l'échelle du chimiste; d'ailleurs les expériences que nous indiquons ici étaient parfaitement faites sous vide; il peut en résulter des différences notables.

L'action du tungstène nous intéresse tout particulièrement. Elle a été bien étudiée, notamment par Smithells (5), pour deux raisons: d'abord parce que l'on [illegible] souvent un peu de

thorine au tungstène que l'on veut faire cristalliser, ensuite parce que les fils de tungstène contenant un peu de thorine ont les importantes propriétés thermioniques que l'on sait; c'est d'ailleurs sur ce dernier élément qu'ont travaillé les divers expérimentateurs. D'après Zeitschrift la réduction de la thorine par le magnésium, qui est lente, serait nulle au-dessous de 2000°K, faible à 2000°K, presque complète à 2700°K en durée en 24 heures à 2750°K; cette réaction, malgré la chaleur de formation de la thorine supérieure à celle des oxydes de tungstène, est due à la volatilité de ceux-ci. Le thorium métal serait d'ailleurs un peu soluble dans le tungstène (1,07 % à 1250° et 0,64 % à 2600°)(6) avec formation d'alliage et peut-être de composés ou complexes. Dans la thorine il serait à l'état de solution solide. Langers et van Liempt (7) ont vérifié ces résultats obtenus par voie chimique aux rayons X; on peut aussi utilement étudier la variation de résistance du fil (8). La thorine est elle-même un peu soluble dans le tungstène à haute température ce qui facilite certainement la réduction.

Cela explique les résultats thermioniques sur le tungstène thorié (9). Le filament contenant un peu de thorine doit d'abord être "flashé" à 2600°K et mis pendant quelques minutes afin qu'une certaine de la thorine soit réduite, avant que l'émission thermionique du fil devienne normale. Celui-ci doit ensuite être "activé" en le maintenant à des températures comprises entre 1900°K et 2000°K, ce qui permet au fourre doublé la thorine obtenue au sein du fil diffuse à sa surface jusqu'à l'obtention d'un film superficiel de fourre bien défini pour chaque température et qui se maintient ensuite par équilibre entre la diffusion et l'évaporation de thorium. Il est d'ailleurs qu'aux températures comprises entre 1200°K et 2600°K le fil de "démonstration", l'évaporation du thorium ne peut plus être compensée par la diffusion et le film superficiel s'appauvrit. Une détermination précise des chaleurs latentes mises en jeu dans les divers phénomènes que nous venons d'évoquer n'a pas été faite.

Il sera intéressant de comparer le comportement des éléments de tungstène avec un peu de thorine à l'intérieur à celui de nos cathodes. D'ores et déjà nous pouvons penser que dans celles-ci la thorine est aussi partiellement réduite et que le prédépôt de thorium libre équilibrera la plupart des propriétés qui suivent. La thorine n'apportant finalement de sa composition stoechiométrique pour donner un semi-conducteur à excès d'atomes de thorium (mais n'améliorait-il pas les pulvérisations sur l'existence de composés tels que Th^3O^5 ou Th O ?). Mais nous aurons à rechercher le comportement possible de la cathode en présence de tungstène et nous trouverons des différences importantes avec le tungstène thorié. C'est que le tungstène et la thorine coexistent dans une différence de façon bien différente. Il est certain que la température de thorine réduite et la vitesse de production dépendent beaucoup de la surface de contact, de la "densité" de la tho-

rine, de la pression, la réduction progresse par diffusion. En particulier dans des cathodes épaisses on n'obtiendra jamais la réduction presque complète annoncée par Smithells et même la proportion de thorine réduite reste toujours faible (tout au moins en un temps suffisamment court pour éviter l'évaporation complète).

Le schéma de base de nos cathodes est donc le suivant: support de tungstène, interface où la réduction de la thorine et la diffusion des divers corps en présence les uns dans les autres sont particulièrement intenses, couche de thorine avec excès de thorium libre, enfin film superficiel éventuel de thorium résultant de sa diffusion à travers la thorine et conditionné par son évaporation, plus rapide que celle de la thorine. Il faut d'autre part tenir compte éventuellement d'une évolution de l'état cristallin et d'une dissociation spontanée de la thorine. La libération de thorium conduisent à un écart à la stoechiométrie sera appelée "activation". Il est d'ailleurs remarquable que de nombreuses propriétés de la thorine dépendent des traitements thermiques qu'elle a subis: il en est ainsi par exemple des propriétés catalytiques, de la solubilité dans les acides, de l'absorption par la thorine des gaz et de l'humidité (10); les phénomènes que nous venons d'évoquer permettant peut-être d'expliquer ces comportements variés.

Les propriétés chimiques du thorium sont également intéressantes pour nous en ce qui concerne la désactivation et l'influence des gaz, bien que le comportement du thorium en masse compacte soit vraisemblablement assez différent de celui du thorium dispersé en quantité infime dans la thorine. L'action de l'hydrogène conduit à un hydrure, mais c'est l'action de l'oxygène (11) qui nous permet essentiellement de connaître la sensibilité de nos cathodes sous vide aux traces d'air résiduelles qui sont susceptibles d'oxyder le thorium libre. Le thorium n'est pas oxydé par l'air ou l'oxygène à la pression ordinaire; il est encore stable dans l'air à 120°. Un peu au-dessous du rouge la réaction se produit avec incandescence; le thorium brûle aussi quand il est en poudre fine par simple frottement ou en le jetant dans une flamme ou sur du chlorate de potassium. On peut donc prévoir que nos cathodes seront stables à froid dans l'air, la désactivation s'accentuant de plus en plus par une élévation de température. Par ailleurs les gaz rares sont sans action, ainsi pratiquement que l'eau et les bases, l'action des acides est lente; par contre les halogènes agissent facilement (12), l'azote à chaud (13).

Ajoutons que l'on peut préparer les cathodes à la thorine en déposant sur le support l'hydroxyde ou le nitrate de thorium qui se transforment en thorine anhydre sous l'action de la chaleur.

II- EVOLUTION STRUCTURALE.

L'observation à l'oeil nu ne nous donne que peu de ren-

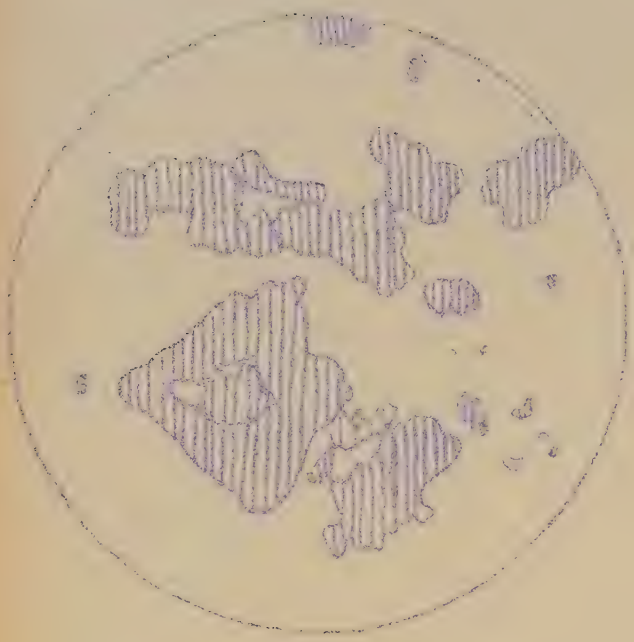


Fig. 1

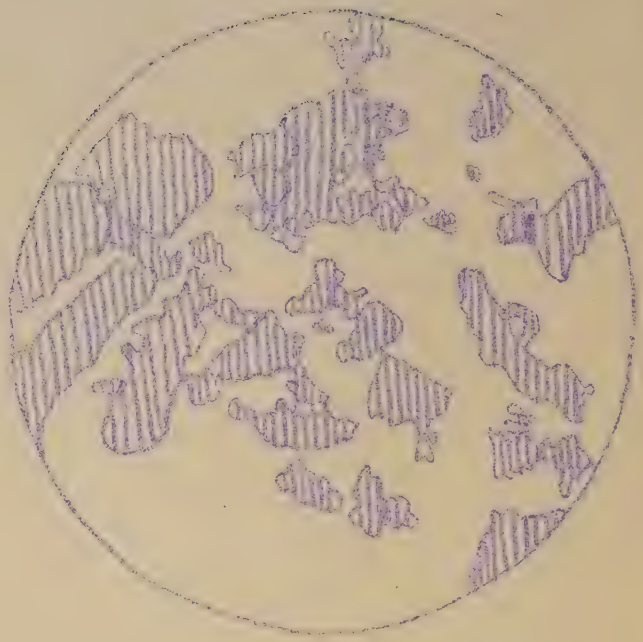


Fig. 2

Fig. 3

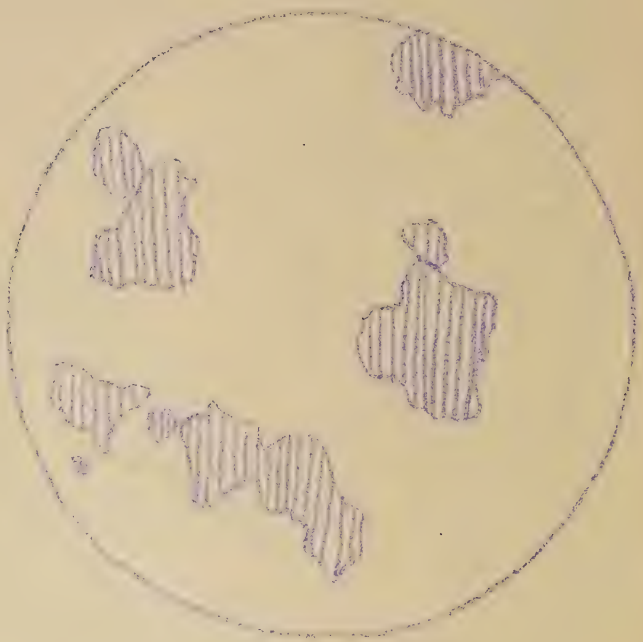


Fig. 4

soignements. Le dépôt, blanc pour des traitements modérés, devient gris pour les traitements au delà de 2500°K; il se craquèle en outre à haute température cela provenant moins des différences de dilatation du tungstène et de la thorine que du retrait de celle-ci; ces craquelures, dont le nombre dépend de la qualité du dépôt initial, sont surtout transversales et pas assez accusées pour être gênantes; la tenue du dépôt s'améliore d'ailleurs par des traitements poussés. Le retrait, surtout sensible au-dessus de 2500°K se manifeste aussi par une diminution de l'épaisseur du revêtement qui peut atteindre 30% d'après nos mesures au microscope. Nous avons aussi envisagé le comportement de nos cathodes lorsqu'elles sont chauffées dans l'hydrogène (frittage ou "sintering"): le "flashing" dans l'hydrogène produit un noircissement du dépôt même à une température modérée (1000° par exemple), qui peut s'expliquer non seulement par une réduction de la thorine mais aussi par la formation d'hydrures; d'autre part, outre les craquelures, des arborescences prennent naissance pour des traitements poussés. Le traitement de carburation (chauffage dans l'hydrogène chargé de vapeurs d'hydrocarbures) conduit à une cathode noire.

Les grains obtenus après les traitements sous vide ont été examinés au microscope électronique, après dispersion ultrasonore des dépôts (il ne semble pas qu'il en résulte de cassure des grains, seuls les amas de grains sont dissociés, comme on le voit par l'analogie avec la dispersion dans un courant d'air). Aucune modification marquée par rapport aux grains des dépôts non traités n'apparaît tant que le fil n'a pas été porté assez longtemps à haute température: les figures 1 à 3 correspondent à un traitement à 1500°K pendant 13 minutes, les figures 4 et 5 à un traitement à 2600°K pendant 1 minute. Une modification très nette apparaît au contraire par des traitements plus poussés; les figures 6 à 8 correspondent à un traitement à 2650°K pendant 10 minutes; elles montrent que les gros grains se sont en partie "émiettés". La diffraction électronique serait intéressante pour étudier la structure superficielle de la cathode; nous avons par ailleurs en cours de réalisation un microscope électronique par émission qui nous permettra de mieux relier la structure superficielle à l'émission électronique(17)

Examen aux rayons X.

Les rayons X permettent de préciser l'état de cristallisation de la thorine (14). On a beaucoup cherché à obtenir des cristaux de thorine à partir de la poudre amorphe résultant des préparations usuelles: on peut chauffer la thorine avec du borax (15) ce qui conduit à des cristaux tétragonaux isomorphes du rutile et de la cassitérite, ou avec l'orthophosphate de potassium fondu (16) ce qui conduit à des octaèdres du système cubique isomorphes de ceux de la cérine; on peut aussi réaliser la fusion d'un mélange de thorine, de fluorure de sodium et de carbonate de sodium ou simplement d'un mélange de fluorure de tho-

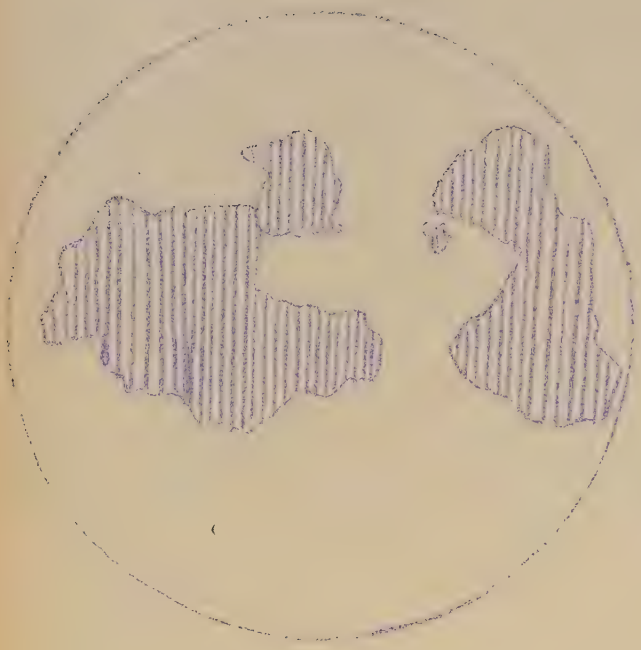


Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

rium et de carbonate de sodium (17). Un traitement suffisant pour vide conduit aussi à de la thorine bien cristallisée comme nous allons le voir.

Nous n'avons pas utilisé les dispositifs permettant d'obtenir les spectres habituels, mais la méthode "en retour" qui consiste à recevoir sur la pellicule sensible les rayons qui, après diffraction, reviennent dans une direction voisine de la direction des rayons incidents. L'interprétation des diagrammes reste la même. La thorine recevait un faisceau monochromatique de rayons X (rayons X = du cuivre); comme elle se présente sous la forme d'une poudre déposée sur le fil de tungstène, la méthode de Debye et Scherrer s'applique (on peut d'ailleurs faire tourner ou non la préparation; dans ce dernier cas les anneaux, moins réguliers, donnent des renseignements sur l'orientation des cristaux). L'intérêt de la méthode en retour réside dans le fait qu'elle permet de déceler de faibles variations du paramètre du réseau cristallin; la formule de Bragg

$$2\, a \sin \theta = k\, \lambda$$

donne en effet par différentiation:

$$\frac{da}{a} = - \operatorname{cotg} \theta \; d\theta$$

Si θ est voisin de 90°, la sensibilité da/a est très grande. La thorine a d'ailleurs un spectre en retour très riche.

Quelques spectres sont représentés sur les figures 9 à 12. La figure 9 correspond au dépôt de thorine non traité; la figure 10 correspond à une cathode traitée à 1900°K pendant 10 minutes; la figure 11 fait suite à un traitement à 2600°K pendant 10 minutes; enfin la figure 12 représente le diagramme du support de tungstène, la thorine ayant été enlevée après le traitement à 1900°K. Ce dernier diagramme permet de se rendre compte, par analogie avec les expériences de Burgers et van Liempt, de la pénétration de thorium ou de thorine dans le tungstène: ce phénomène semble peu accusé, le tungstène ne donne d'ailleurs pas un anneau complet car son diagramme, comme les précédents, a été obtenu sans faire tourner la cathode, or les cristaux, dans un fil, ont une structure filiforme d'où les taches obtenues sur le diagramme. Le diagramme du tungstène est très peu visible sur les figures 9 à 11, c'est que la thorine est très opaque et on en déduit en outre que le tungstène ne diffuse pas sensiblement à travers la thorine. En ce qui concerne ces trois figures deux faits essentiels sont à remarquer. En premier lieu on voit que la thorine initiale est amorphe (ou microcristalline) et qu'elle cristallise de plus en plus à mesure que l'on envisage des traitements thermiques plus longs et à température plus élevée; la structure granulaire se manifeste d'ailleurs par l'irrégularité des anneaux. En second lieu les diamètres de chacun des 4 anneaux (3 doublets) ne sont pas exactement les mêmes après les divers traitements.

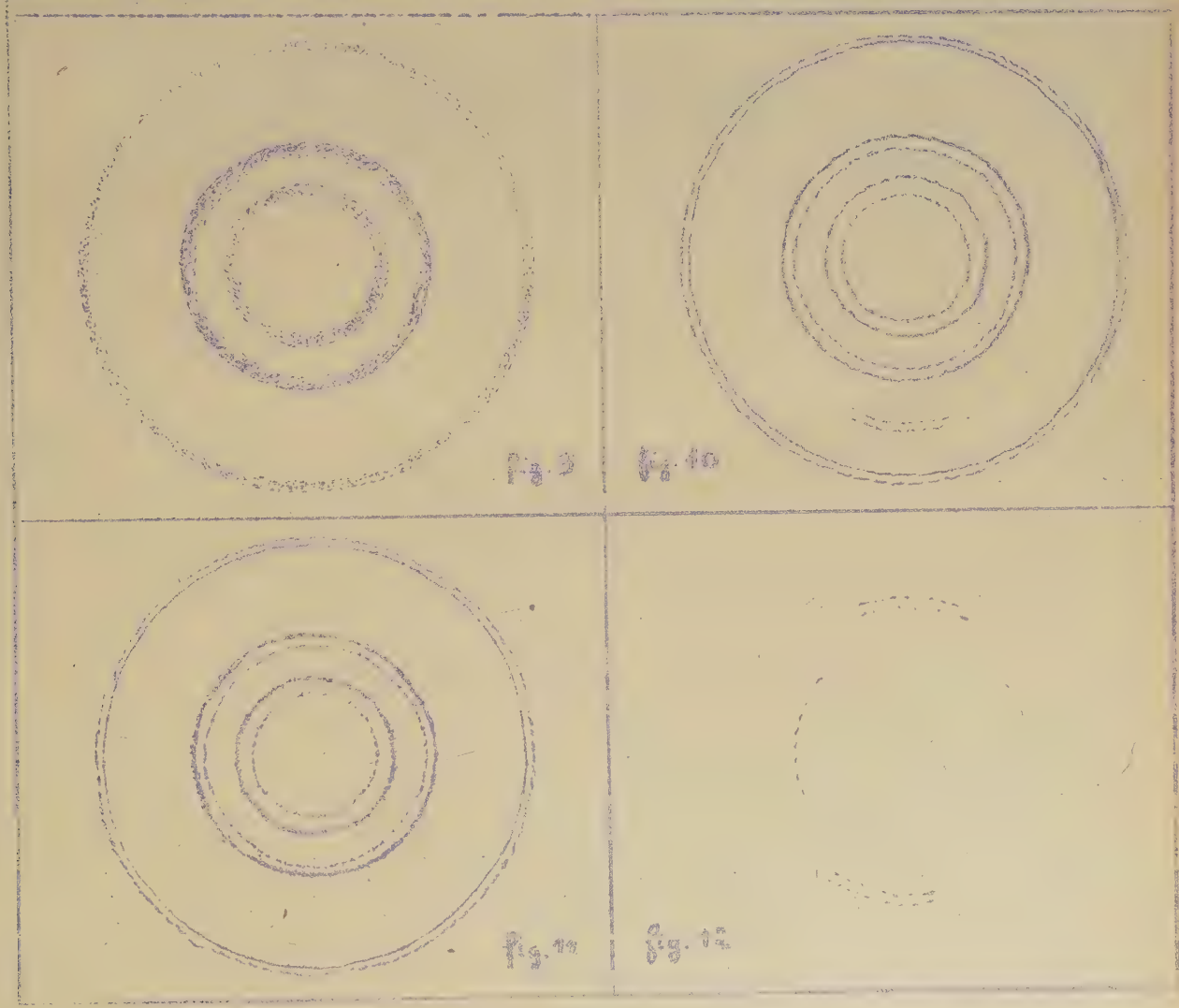
cela viennent indiquer que la constante de réseau a varié, le diamètre diminuant à mesure que l'on envisage des traitements plus poussés, il en serait de même de la constante du réseau. Les variations sont trop faibles pour pouvoir y déceler avec sûreté car elles sont faibles et les anneaux sont peu nets lorsque la thorine n'est pas bien cristallisée. En outre la possibilité proposée qui tend ces constres ont été obtenus en plaçant la cathode exactement au même endroit par rapport à la pellicule photographique et au faisceau de rayons X, ce qui ne saurait être strictement réalisé (la distance de la cathode à la pellicule était de 4,5 cm). On se rend compte sur le spectre de cette variation du diamètre en remarquant qu'il doit en résulter pour les diamètres des divers anneaux des variations relatives identiques, tandis que des variations de paramètre du réseau cristallin produiraient des variations d'autant plus importantes que l'on envisage des anneaux plus petits. On peut donc séparer les deux causes possibles de variation du diamètre des anneaux, en considérant qu'un anneau de diamètre relativement grand doit rester, de par l'une variation de paramètre, une variation déterminée du diamètre c'est-à-dire par rapport à celle d'un anneau de diamètre au moins 2 fois plus petit. A la précision du diamètre, pour des angles $\theta = 90°$ [illegible] de l'ordre de 10° (la formule complète donnant cette variation relative du diamètre D est:

$$\frac{dD}{D} = \frac{d\alpha}{\alpha}\left[\frac{1}{\sin^2\alpha} - \frac{2}{1-2\sin^2\alpha}\right] \Big)$$

Un calcul précis des diverses valeurs prises par le paramètre du réseau est donc possible. On peut aussi employer un étalon, comme l'aluminium (qui est assez transparent et a un bon spectre en raison) sur évaporation sous vide sur la cathode après le traitement permet d'avoir aussi un spectre étalon. En tenant compte de l'intensité, de la largeur et de la structure fine des anneaux, on pourrait obtenir d'une façon détaillée le comportement structural de la thorine. La méthode est plus facile à mettre en oeuvre que pour les cathodes à oxydes ordinaires car on peut laisser la cathode froide à l'air après le traitement sans altération appréciable.

Des variations éventuelles de paramètre peuvent résulter des défauts du réseau cristallin et de l'apparition du thorium à l'état d'atome lorsque la cathode est portée à haute température (et de la diffusion du tungstène). A priori on peut envisager les modifications du type Frenkel et du type Schottky (ou) au premier type correspondant des atomes ou des ions en insertion dans le réseau, au deuxième type des atomes ou ions manquants, c'est-à-dire des lacunes dans le réseau. Dans le premier cas on doit s'attendre à une augmentation du paramètre du réseau, dans le second à une diminution (encore qu'une variation de paramètre ne soit pas obligatoire). Pour la thorine, il semble que la structure semi-conductrice soit du type Schottky, cela-

se on pouvait s'y attendre vu les dimensions relatives des ions oxygène et thorium. L'existence d'atomes de thorium en excès provient alors de l'existence de lacunes d'oxygène, qui a disparu à l'état d'atome laissant des électrons qui gravitent autour des ions thorium adjacents, de sorte que l'on peut considérer que certains ions thorium sont devenus des atomes, et notre modèle de structure est le même que celui qui a été établi pour les centres F. Ces atomes de thorium perdent facilement leurs électrons ainsi captés pour redevenir des ions: ils jouent le rôle de donneurs d'électrons, ce qui nous permet déjà de prévoir que la thorine sera un semi-conducteur du type N (résultat d'ailleurs indépendant de la nature du modèle structural adopté). Outre les lacunes d'atomes d'oxygène qui conduisent à des atomes de thorium en se transformant en lacunes d'ions, il existe des lacunes d'ions obtenues directement comme défauts spontanés du réseau à haute température (on raisonnerait de même sur une structure avec des atomes et ions en insertion); ces défauts ne disparaissent pas ou



plètement lors d'un retour rapide à basse température, certains sont "gelés" (figés). Toutes les lacunes d'ions oxygène sont des "trappes" pour les électrons en mouvement à l'intérieur du réseau. Au zéro absolu toutes les lacunes d'atomes d'oxygène sont transformées en lacunes d'ions; ces lacunes d'atomes peuvent être dûes non seulement à l'action du support, mais aussi dans une certaine mesure à l'évaporation de l'oxygène (dissociation). Ajoutons que nos observations semblent indiquer que le thorium libre se trouve à l'intérieur du réseau et non pas à la périphérie des grains ou de "surfaces internes" comme il résulterait de certaines théories (de Boer,...,§19)).

Références

(1) H.C. Greenwood, Journ. Chem. Soc., 93, 1908, 1483.
F. Born, Zeit. Elektrochem., 31, 1925, 309.
(2) E. Newbery et J.N. Pring, Proc. Roy. Soc., 92-A, 1916, 276.
H. von Wartenberg, J. Broy et R. Reinicke, Zeit. Elektroch., 29, 214, 1923.
(3) H.C. Greenwood, Loc. cit.
(4) E. du Jassonneix, Bull. Soc. Chim., 35, 1906, 278.
O. Hönigschmid, Comptes Rendus, 142, 1906, 157.
(5) C.J. Smithells, J. Trans. Chem. Soc., 121, 1922, 2236.
(6) Jeffries et Tarsov, Amer. Inst. Min. Met. Eng., 1927.
(7) W.G. Burgers et J.A.M. van Liempt, Zs. f. anorg. u. allgem. Chem., 193, 1930, 144.
(8) W. Geiss et J.A.M. van Liempt, Zs. f. anorg. u. allgem. Chem., 168, 1927, 107.
L.R. Voada, A.H. Young et A. Walker, Physics, 4, 1933, 1.
(9) J. Langmuir, Phys. Rev., 22, 1923, 357.
(10) W. Crookes, Chem. News, 43, 1881, 237.
W. Biltz, Liebig's Ann., 331, 1904, 352.
(11) E. Chauvenet, Chem. Ztg, 34, 1910, 940.
N.B. Pilling et R.E. Bedworth, Metal Ind., 22, 1923, 560.
W. von Bolton, Zeit. Elektroch., 14, 1908, 768.
(12) L.F. Nilson, Comptes Rendus, 95, 1882, 727 et 96, 1883, 343.
H. Moissan et A. Etard, Ann. Chim. Phys., 12, 1897, 429.
(13) Matignon et Delérine, Ann. Chim. Phys., 10, 1907, 137.
(13') H. Gärtner, Philos. Mag., 19, 1935, 82.
J.A. Darbyshire, Proc. Roy. Soc., A-50, 1936, 635.
H. Huber et C. Wagener, Z. tech. Phys., 23, 1942, 1.
(14) W.M. Goldschmidt et L. Thomassen, Die Krystallstrukter oxyde von Urnn, Thorium und Cerium, Kristiana, 1923.
M.L. Huggins, Phys. Rev., 21, 1923, 719.

A.H. van Arkel, Physica, 4,1924, 786 et 5,1925, 162.
W.V. Davey, Phys. Rev., 23, 1924, 763.
(15)J.F. Bahr, A.E. Nordenskjöld et J.J. Chydenius, Pogg. Ann., 110, 1860, 642.
(16)L. Troost et L. Ouvrard, Ann. Chim. Phys., 17,1889, 237.
(17)A. Duborn, Ann. Chim. Phys., 17, 1909, 356.
(18)N.F. Mott et R.W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford Univ. Press, 1940, p. 26.
(19)J.H. de Boer et W.J.H. van Geel, Physica, 2, 1935, 286.
J.H. de Boer, Electron Emission and Adsorption Phenomena, Cambridge Univ. Press, 1935, p. 236.

-.-.-.-.-.-.-.-.-.-

CHAPITRE V

EVOLUTION DES GRANDEURS ELECTRIQUES

CARACTERISANT LA CATHODE

Nous allons examiner les variations, en fonction de la température, du courant de chauffage de la cathode I, de la tension à ses bornes v, de sa résistance R=v/I et de la puissance appliquée Jevl. La température T choisie sera celle qui existe au centre du support (entièrement recouvert de thorine à l'exception du point de pyrométrie, sauf indication contraire), de sorte que pour certaines déterminations, comme celle de e, il faut faire la correction des bouts et éventuellement tenir compte d'une chute de température dans la thorine et de la transparence de celle-ci. Nous verrons que ces mesures permettent de déceler commodément toutes les modifications subies par la cathode, ce qui justifie une étude détaillée; ces mesures permettent aussi de déceler la présence ou l'apparition de gaz et de mesurer sa pression.

I- PHENOMENES FONDAMENTAUX.

Pour une même température au centre, I, v, R et W varient en fonction des traitements thermiques; tous les résultats sont contenus dans les variations de R et W en fonction de T, mais nous indiquerons aussi celles de I, qui est la grandeur la plus commode pour repérer l'état de la cathode

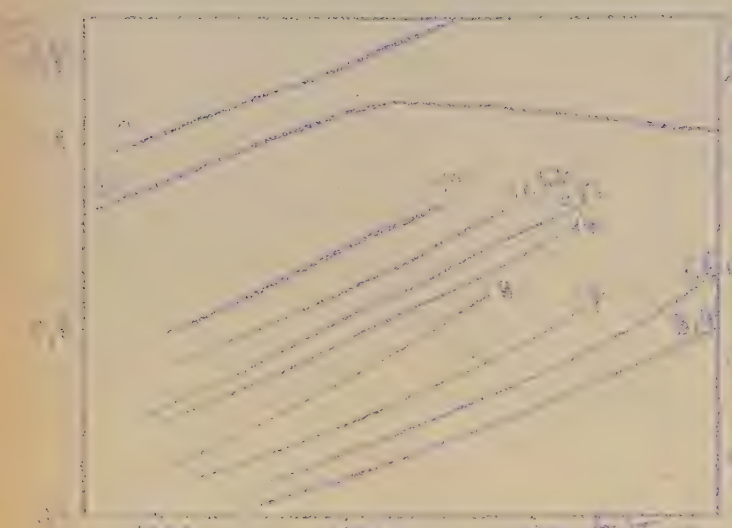


fig 4

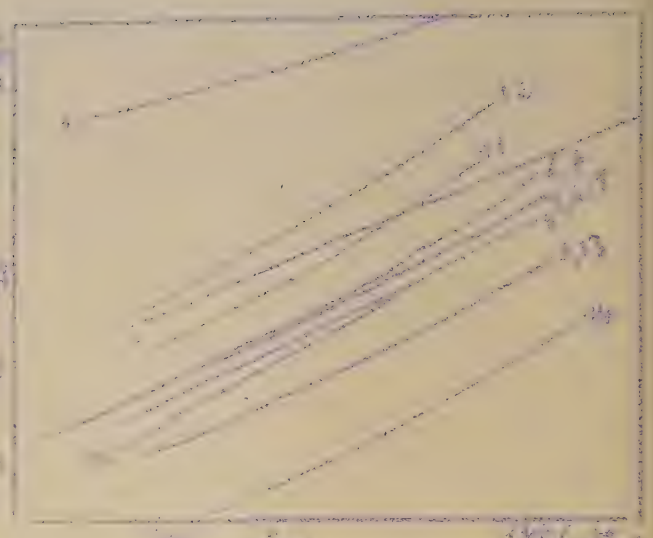


fig 1

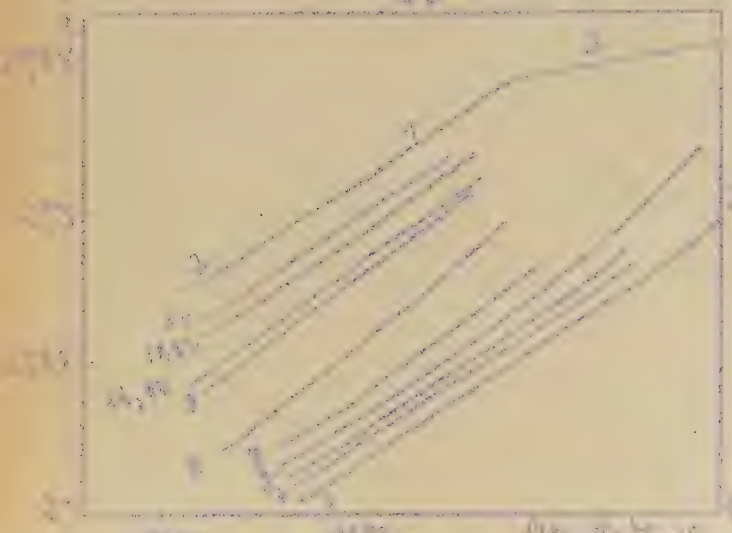


fig 2

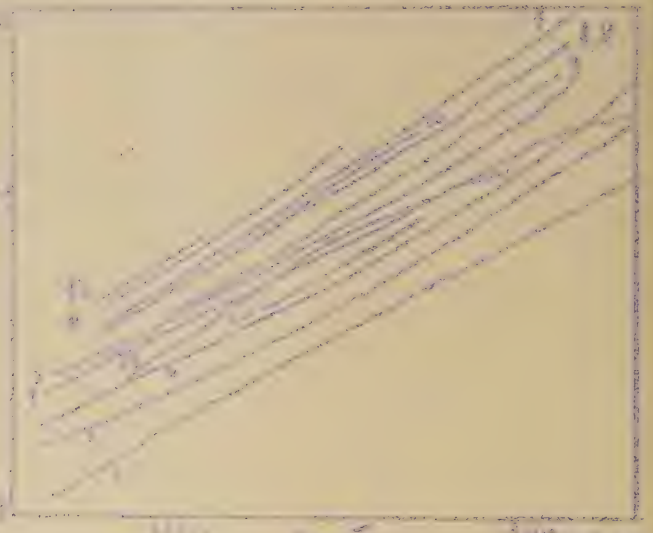


fig 5

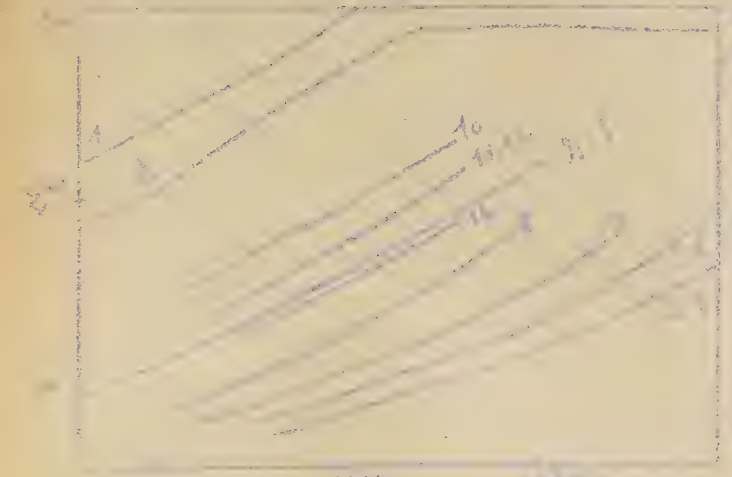


fig 3

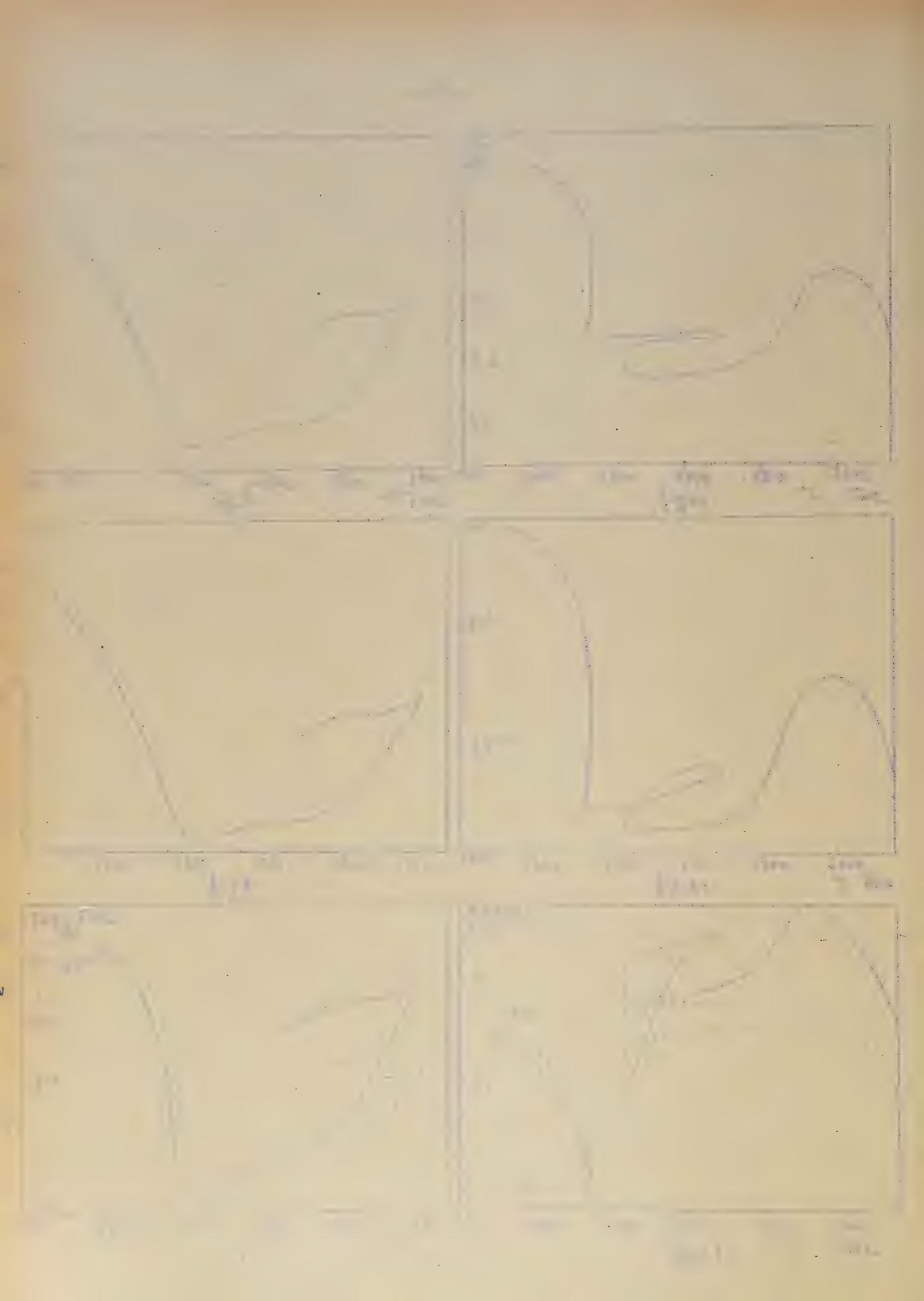
fig 6

Nous indiquerons d'abord les résultats obtenus avec les cathodes 1 et 2 déjà envisagées (cf. Ch. III). Les figures 1, 2 et 3 donnent quelques courbes caractéristiques des variations de I, W et R en fonction de T pour les divers états de la cathode 1. Les figures 4, 5 et 6 correspondent à la cathode 2. La température portée en abscisses dans ces figures est la température de brillance du tungstène T, ce qui est plus que nous indique le pyromètre. Il n'y a pas d'intérêt spécial à exprimer la température vraie, car le tableau de correspondance 1 permet toujours d'en tenir à partir de cette température de brillance. La température de traitement détermine les valeurs obtenues ensuite aux diverses températures, car elle détermine l'état de la cathode et par suite ses propriétés; mais il n'y a vraiment traitement que lorsque la température est assez élevée et est maintenue assez longtemps, car la cathode n'évolue que progressivement (et d'autant plus vite que la température est plus élevée) et par suite l'état correspondant à la température de traitement n'est pas atteint immédiatement. Il en résulte que le résultat d'un traitement se manifeste que si on reste ensuite à des températures pas trop élevées et pendant assez peu de temps, c'est pourquoi les mesures étaient presque toujours faites pour des températures croissantes et la dernière température d'une suite de mesures est la température de traitement correspondant à celles qui suivent immédiatement, sous les réserves indiquées plus haut. Mais il n'est pas certain a priori que seul le dernier traitement intervienne pour déterminer l'état de la cathode; ce point peut être précisé en reproduisant des traitements identiques séparés par d'autres traitements à températures croissantes. Les considérations particulières de représentation suivante de nos résultats, qui est moins complète mais plus sûre, et que nous indiquerons seule le plus souvent dans la suite. La température de traitement est portée en abscisses et en ordonnées on porte la valeur prise par la grandeur considérée pour une certaine température (au pyromètre) après cette dernière étant égale pour le graphique à la valeur lisible pour la température de brillance du tungstène. La figure 7 représente ainsi les variations de I, la figure 8 celles de W, la figure 9 celles de R ainsi que de l'écart de température entre la cathode et le point qui a été précisé au chapitre III. Les figures 10, 11, 12 donnent les résultats analogues pour la cathode 2 et les températures de brillance du tungstène de [illegible].

Résumons les observations [illegible] traitements ne produisent qu'une [illegible] dans l'un ou l'autre sens; on [illegible] une diminution de I, W et R et [illegible] pour une même température de mesure, [illegible]

T°C	T_a°C	Δ_T°C
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]

Table 4



[illegible] l'effet des bouts dimi[illegible] phénomène est deve[illegible] prennent une grande ampleur à p[illegible] environ (la durée des traitements intervient [illegible] [illegible]650°K les variations peuvent s'atténuer et même [illegible]

[illegible]

[illegible] produit de façon assez brutale), [illegible] tion de thorium libre [illegible]

[illegible] être prépondérant à une température plus basse. Or si [illegible] sens). Les effets d'un éventuel dégazage ne sont pas à [illegible] celui-ci étant très faible [illegible] avec le comportement d'un [illegible]

[illegible]

correspondant aux [illegible] sont extrêmement [illegible] Si nous remarquons qu[illegible] accompagnée d'une diminuti[illegible] sommes amenés à attribuer [illegible] résistance au fait que [illegible] température moyenne d[illegible]

[illegible] qui se [illegible] était à prevoir d'ailleurs [illegible] serait trop faible pour [illegible] dant à R et à l'effet des bouts dans la [illegible] atures, la courbe de R est ensuite au-dessus [illegible] donc en conclure que la résistivité augmente [illegible] par un traitement à haute température; d'autre [illegible] effectue un "retour" pour les traitements, c'est [illegible] résistance qui est la plus nette. Cela s'explique [illegible] llage avec celui-ci, augmentant la résistivité, [illegible]

[illegible] cathode (surface externe et épaisseur de thorine); en fait W dé- [illegible] rs le revêtement. L'examen des figures relatives à la cathode 2 [illegible] pérature médiane donnée diminue, mais tandis que la température [illegible] donnée, la puissance nécessaire continue à diminuer d'abord puis [illegible] sivité totale de la thorine ou une variation de la chute de tempé- rature à travers le revêtement ou une variation de sa transparen- ce. Au contraire, pour des traitements plus poussés, tandis que [illegible] coup, W augmente: il intervient une variation en sens inverse de la précédente ou la variation d'une autre grandeur. La première évolution semble correspondre à l'effet irréversible de la cris- [illegible] tandis que la seconde serait dûe à la libération de thorium (activation). Les deux effets se manifestent un peu dif- [illegible] faire intervenir [illegible] tion différentielle [illegible] de trouver la répartition [illegible] rature le long du fil montrait d'ailleurs qu'elle d[illegible] conductivité thermi-

[illegible] les conductivités électrique et thermiques peuvent elles-mêmes subir des variations. Une formule du type

$$W = \iint \varepsilon \sigma T^4 \, dS$$

n'est d'ailleurs pas vraie : elle suppose en réalité [illegible] dépendant de la nature des composants, [illegible] capacitivité thermique de la thorine est faible, on peut envisager une variation de cette conductivité due à la cristallisation, les diverses grandeurs varient différemment à la fois avec la température de traitement et avec la température "actuelle".

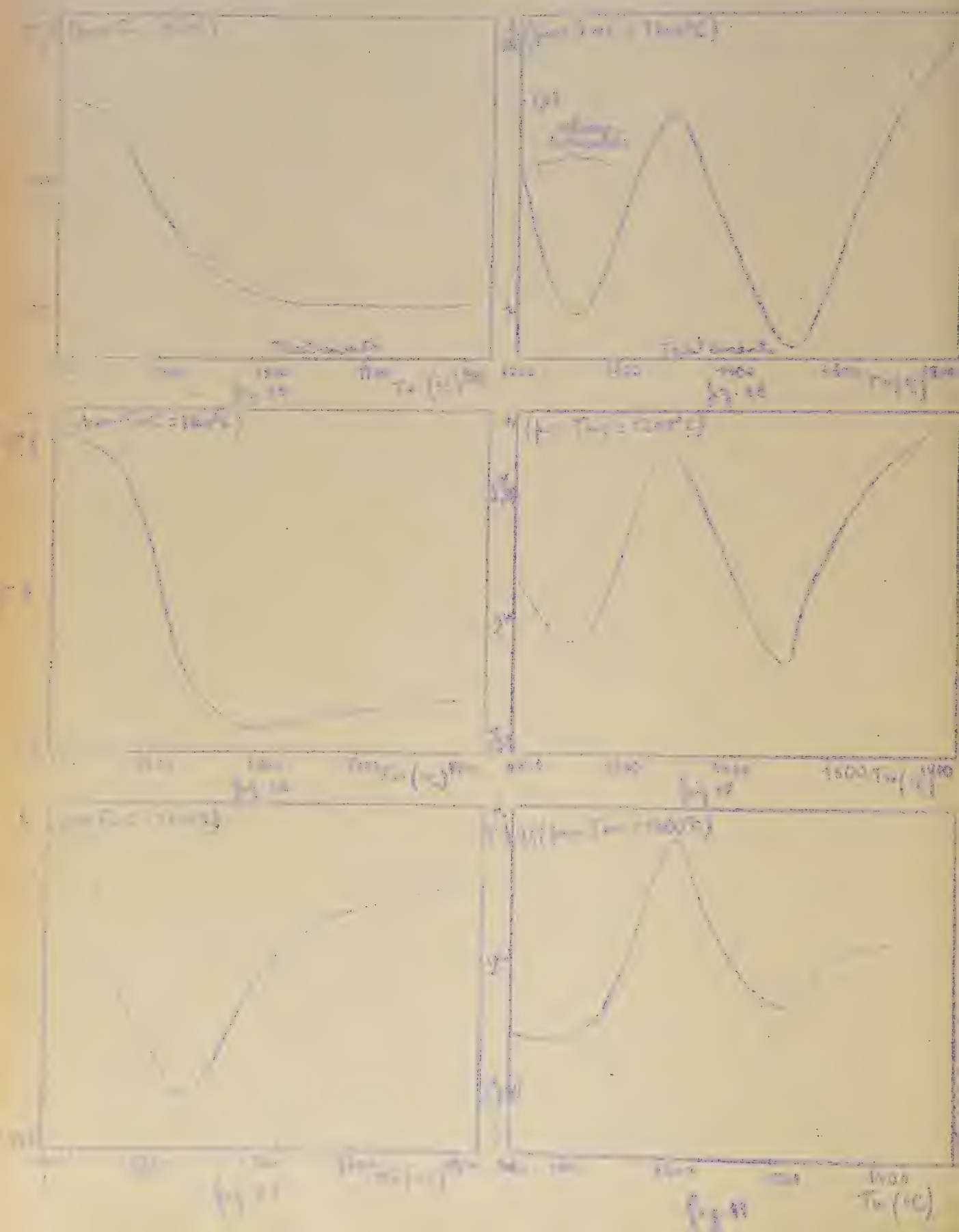
Les effets de la diminution des dimensions par évaporation en regard de la thorine avec apparition de crevasses se font nettement sentir : du seul fait [illegible] on s'attaque alors à la diminution de R et [illegible] et l'amorcement de l'effet des pentes, le centre de la cathode s'évaporant plus vite que les bords (le refroidissement [illegible] de la thorine [illegible] vers les extrémités). Ce refroidissement en [illegible] la thorine est lié à son rapprochement par suite de [illegible]. Il est évident sensible [illegible] les traitements thermiques sur l'importante diminution de l'émissivité totale entraîne ensuite que la partie recouverte de thorine a moins tendance à se refroidir (il en résulte aussi que le gradient de température à travers la thorine est plus faible).

II- ASPECTS PARTICULIERS

Influence de l'épaisseur du revêtement.

L'épaisseur du revêtement est une variable qui agit beaucoup non seulement sur les valeurs absolues de I, E et W, mais aussi sur leurs variations mêmes. L'influence de l'épaisseur apparaît nettement mise au [illegible] par la considération de 2 nouvelles cathodes. L'une [illegible] faible épaisseur, l'autre très épaisse, entièrement recouverte de thorine. La première étant longue [illegible] et la courbe de [illegible] avait [illegible] d'épaisseur, il lui correspond les figures 13 à 15; la seconde étant longue de [illegible] et la courbe du tourbin avait [illegible] d'épaisseur, elle se rapporte de dimère [illegible] égal à [illegible] mm; il lui correspond les figures 16 à 18. Les traitements des [illegible] ont [illegible] envisagés.

On remarque d'abord que pour les dépôts épais les variations de I et W pour une même température médiane du tungst[illegible] étant d'autant plus faible [illegible]. Pour un dépôt mince [illegible] plus grandes, [illegible] [illegible] épais les premiers traitements (1600°K) [illegible] une [illegible] tion de R (augmentation apparente de [illegible] de W, [illegible] là (à partir de 1750°K environ) commence [illegible] habituelle caractérisée par une diminution [illegible] riation, en sens inverse de la [illegible] traitements à température plus [illegible]



[illegible] mince [illegible] on observe une décroissance. Des résultats analogues ont été obtenus [illegible]. Tout en dépit très mince on observe nettement une décroissance par rapport au dépôt moyen dans [illegible] croissance. L'amplitude des variations en trois cinq [illegible] plus grande que pour un dépôt épais, elle est plus faible que pour la cathode 2 d'épaisseur intermédiaire, mais en moyenne les valeurs sont du même ordre pour les dépôts minces et les dépôts moyens, car il faut tenir compte de ce que la cathode n'aurait pas été préparée avec la même thorine que pour les cathodes actuelles, qui porteront les numéros [illegible] 3 (respectivement pour les couches mince et épaisse.

La différence par suite de [illegible] nécessaire pour obtenir des [illegible] égales du courant est plus grande pour la cathode 4 que pour la cathode 3. Tout au moins avons [illegible], mais la [illegible] par unité de surface de la cathode est plus grande [illegible] pour la cathode 3, mais est comparable à celle qui correspond à la cathode 4. Le rayonnement par unité de surface extérieure de la cathode dépend donc de l'épaisseur des [illegible] mesures faites à basse température. Le résultat concordant reste à priori s'expliquer de 3 façons:

1) On admet que la structure de la thorine s'est déjà notablement modifiée avant [illegible] par un processus prenant naissance au contact du support (par exemple réduction de la thorine par le tungstène) et qui est suivie d'une plus grande efficacité pour un dépôt plus mince auquel correspond une moindre quantité de thorine pour une même surface de contact. Cette explication n'est pas [illegible] nous avons [illegible], surtout pour les dépôts épais, des évolutions [illegible] à des températures différentes, il a pu s'en produire à des [illegible] encore plus basses. En particulier il peut se produire une activation. Les [illegible] se produisent à basse température. On pourrait donc admettre que les dépôts très minces ont déjà subi une importante activation lors des premières mesures ce qui expliquerait une [illegible] relativement [illegible] de la différence disparaît sur unité de surface, il [illegible] pour les [illegible]. Cette explication ne semble pas cependant devoir être retenue.

2) On admet que la structure de la thorine ne s'est pas encore modifiée lors des premières mesures: si le rayonnement par unité de surface des cathodes 3 et 4 est alors différent, c'est qu'il [illegible] traverse la thorine: le rayonnement global dépend alors de l'épaisseur: l'émissivité de la thorine augmenterait avec l'épaisseur, tandis que le rayonnement de fond ne se manifesterait [illegible] autant plus que la couche de thorine serait plus mince. [illegible] parente" de la surface externe du revêtement dont la [illegible] est toujours uniforme [illegible] grande. [illegible]

tail. Il comprend:

1) Le rayonnement direct de la thorine, proportionnel à son émissivité propre ε et à la surface externe du revêtement donc au rayon R de la cathode:

$$A \varepsilon R \quad ;$$

2) Le rayonnement doré par la thorine dans la direction inverse puis réfléchi par le tungstène et transmis par la thorine avec éventuellement des réflexions intermédiaires sur la thorine et le tungstène:

$$A \varepsilon r \varepsilon_w \tau_{th} (1 + \rho_{th} \rho_w + \ldots) = A \varepsilon r \rho_w \tau_{th} / 1 - \rho_w \rho_{th} \quad ;$$

3) Le rayonnement émis par le tungstène et transmis par la thorine avec éventuellement des réflexions intermédiaires sur la thorine et le tungstène:

$$A \varepsilon_w \tau_{th} r (1 + \rho_{th} \rho_w + \ldots) = A r \varepsilon_w \tau_{th} / 1 - \rho_w \rho_{th}$$

Dans ces expressions A est une constante, r est le rayon du cylindre support, ρ_{th} et τ_{th} sont respectivement le facteur de réflexion et le facteur de transmission de la thorine, ε_w et ρ_w sont respectivement le pouvoir émissif et le facteur de réflexion du tungstène, dont le facteur de transmission est négligeable).

Si ε est l'émissivité mesurée, on a donc:

$$\varepsilon_w \varepsilon_{th} \frac{[illegible]}{[illegible]} + \varepsilon R = \frac{[illegible]}{[illegible]} + \varepsilon R = \frac{[illegible]}{[illegible]}$$

Cette expression peut être écrite pour chaque longueur d'onde et pour l'ensemble du rayonnement. On a d'ailleurs:

$$\varepsilon + \rho_{th} + \tau_{th} = 1 \qquad \varepsilon_w + \rho_w = 1$$

de sorte que l'émissivité mesurée s'exprime en fonction de cinq grandeurs. Il est assez difficile d'analyser sur l'expression obtenue, qui n'est pas très simple, comment l'émissivité mesurée dépend de l'épaisseur, pour un support donné, car il faut faire intervenir les variations avec l'épaisseur de ε, ρ_{th}, τ_{th}. Une étude détaillée du rayonnement émis par nos cathodes pour les diverses longueurs d'ondes, pour diverses valeurs de r et R, pour divers supports permettrait de préciser ces points ainsi que les valeurs prises par diverses grandeurs relatives à la thorine, comme son coefficient d'extinction. Une valeur de ce coefficient d'extinction a déjà été fournie (1), pour la longueur d'onde 0,65 ;

cette curieuse valeur - 20 cm^{-1} - signifierait que, tout au moins dans le rouge, le rayonnement émis par le support aurait de beaucoup la plus grande place dans le rayonnement total. Nous estimons que la contribution du support pour nos revêtements est beaucoup moins grande que cela et même qu'elle est le plus souvent négligeable; le coefficient d'extinction, comme tous les précédents doit d'ailleurs varier avec l'état de cristallisation et l'état d'activation. L'émissivité totale de la cathode 1 est plus différente de celle du tungstène que celle de la cathode 2 et elle est d'ailleurs plus grande.

1) C'est une troisième explication, la plus simple d'ailleurs, qui a pourtant été rejetée par les précédents expérimentateurs, qui nous paraît devoir être retenue. Il y aurait une chute de température à travers le revêtement et par suite la température externe,

pour une même température interne, est plus faible pour la cathode épaisse. La puissance électrique fournie au fil de tungstène ne serait transmise par conduction à travers la thorine que dans une faible proportion, elle serait surtout rayonnée par ce fil mais absorbée presque intégralement par la thorine de sorte que le rayonnement du tungstène ne se manifeste pas directement. On doit donc obtenir pour la thorine l'émissivité totale à partir de la puissance appliquée et cette émissivité doit être la même avant traitement quelle que soit l'épaisseur de la couche de thorine. Cela peut être obtenu en admettant que pour une même température du support la température de la surface externe est plus faible pour la cathode [illegible] conduit à une grande valeur de l'émissivité initiale de la thorine. Lorsque la diminution de [illegible] provoquée par la cristallisation s'est manifestée, les puissances rayonnées par unité de surface de la cathode deviennent voisines pour les deux cathodes, surtout aux températures assez basses. Il semble donc que la chute de température à travers le revêtement a beaucoup diminué, l'émissivité totale est elle-même devenue beaucoup plus faible et la transparence a pu augmenter. Ces indications seront complétées au chapitre suivant. Signalons que une valeur de la conductivité thermique de la thorine a déjà été indiquée (1), cette valeur -0,01 cal. par cm et par degré, conduit à une chute de température négligeable même pour des dépôts épais et même en admettant que la puissance est entièrement transmise par conduction. Nous trouverons plus loin une valeur beaucoup plus faible de cette conductivité. Une étude directe de la chute de température à travers le revêtement est délicate; elle nécessite une électrode en contact avec la surface du revêtement et l'on peut alors opérer par pyrométrie ou par étude du courant thermoélectrique, mais seule la partie en contact avec la thorine est à la même température.

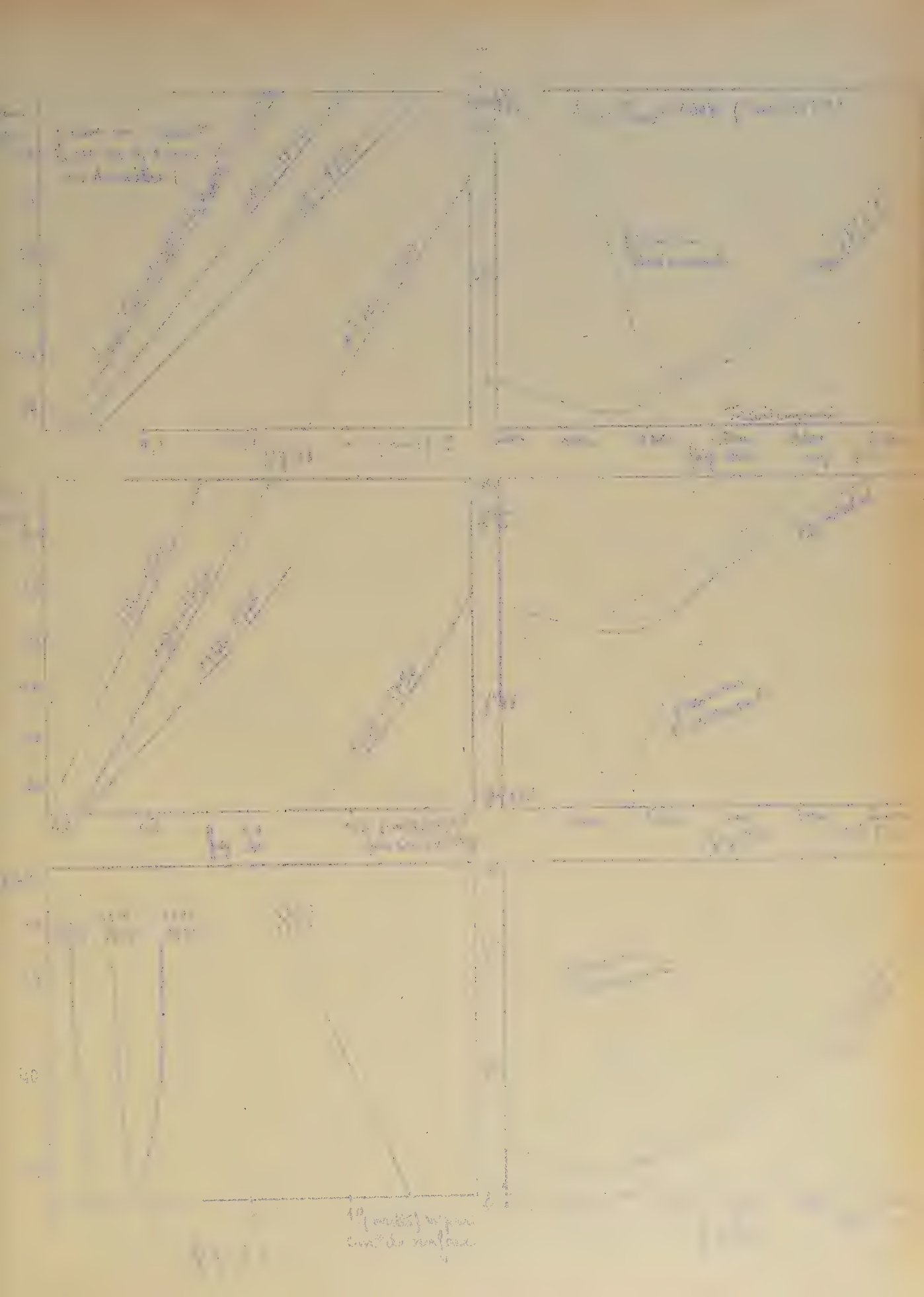
En ce qui concerne la décroissance et surtout la croissance qui se manifestent pour les dépôts épais à basse température et qui n'existent plus pour un dépôt mince, on peut penser à la présence, dans le dépôt initial, de thorium libre provenant des ions thorium du bain d'électrophorèse; ce thorium a pu se maintenir dans les parties profondes des couches épaisses qui sont protégées de l'air ambiant; il diffuse vers la surface lors des traitements modérés et par suite son influence se fait de plus en plus sentir. Cela peut aussi être lié à la chute de température à travers la thorine. Mais on doit plutôt admettre que du thorium se produit dès les basses températures et se manifeste alors pour les cathodes à couche épaisse car ses effets surpassent ceux de la cristallisation; pour les cathodes minces il peut s'être déjà manifesté avant les premières mesures. Le thorium peut être libéré par [illegible] sus; d'autre part il existe d'autres [illegible] cristallisation dont nous n'avons [illegible] fet de "sintering" (ou soudure [illegible] les arêtes vives s'é[illegible] que celui [illegible] me sens que celui [illegible] ment d'un tube [illegible]

[illegible]

[illegible] pourquoi nous ne donnons pas ici [illegible] premiers traitements, dont les [illegible] de sorte que certaines différe[illegible] cathodes. Indépendamment de [illegible] quent la dispersion; nous se[illegible] [illegible] leurs effets. Nous signalerons seulement ici que nous av[illegible] [illegible] des essais avec 2 thorines différentes, la thorine 1, [illegible] relativement gros, est celle dont la structure a été [illegible] [illegible] ine 2 était à grains plus petits. On peut déjà prévoir [illegible] r la thorine 2 les effets de la cristallisation devront se f[illegible] moins sentir puisqu'on obtiendra des cristaux plus petits, [illegible] que les effets de l'activation pourront être plus nets [illegible] la mesure où l'on peut s'attendre à une diffusion plus fa[illegible] le du thorium par la périphérie des grains. Effectivement on [illegible] constate que les effets de décroissance de I, W et R dûs à la [illegible] [illegible] que la croissance pour les traitements très peu poussés est beau[illegible] coup plus fréquente et plus accusée; on l'observe même pour des [illegible]

Influence de la durée des traitements et du passage du courant.

[illegible] (par exemple thermionique) circulant dans la couche de thorine, des modifications peuvent résulter, dans la structure de cette couche, du fait du passage du courant, ce qui conduit à des varia[illegible] [illegible] ne sont importantes que pour une cathode pas très activée; [illegible] les avons évitées ici et nous les signalerons plus loin. [illegible] fluence de la durée des traitements se manifeste nettement; [illegible] précaution que l'on prenne on ne peut répéter rigoureu[illegible] [illegible] s traitements de la même façon pour 2 cathodes; [illegible] de 1 à 2 minutes. On peut penser par exemple [illegible] ès vite la cathode à haute température, l'évolu[illegible] [illegible] fférence de l'évolution [illegible] [illegible] on pourrait observer une [illegible]



et moins complète conduisant à un plus grand nombre de défauts du réseau et provoquant même la formation de thorium libre, cet effet de ce genre ne se manifeste nettement. Toutefois cette évolution donnée est obtenue pour une température qui diminue lorsque la durée des traitements augmente (tout au moins pour les traitements successifs à températures croissantes).

Comportement d'une cathode stabilisée.

Nous allons maintenant envisager plus en détail le cas où l'on n'opère pas toujours à des températures de traitements croissantes, c'est-à-dire l'éventuelle réversibilité des variations les plus importantes, celles qui sont dûes au thorium libre. La cristallisation du tungstène préalablement plus apte au traitement assez long à température très élevée, les variations de l'émission se manifesteront alors moins, nous disons que la cathode est stabilisée. La cathode n° 5 a été étudiée de ce point de vue: l'épaisseur de thorium était de 33 atomes lors des premières mesures, elle a diminué au cours de l'étude en raison des nombreux traitements à haute température qu'elle a subis. Pour éviter que cette diminution d'épaisseur au cours des nos mesures sur la cathode stabilisée ne nous conduise à des résultats incertains, nous avons réalisé successivement une série de traitements à températures croissantes, puis une série à températures décroissantes et nous avons pris la moyenne des résultats, pour chaque traitement défini par sa température. Les modifications de structure étant progressives, le thorium a été maintenu à chaque température de traitement assez longtemps (et d'autant plus que la température est plus basse et l'épaisseur plus grande: la durée de nos traitements a varié de 50 heures pour une température de 1500°K jusqu'à une trentaine de secondes pour une température de 2700°K) afin d'atteindre l'état de la cathode correspondant à cette température, qui était précédemment obtenu par des mesures faites rapidement à d'autres températures en général plus basses.

Les résultats obtenus sont résumés sur les tableaux [illegible] relatives respectivement aux variations de i, à et à en fonction de la température de traitement, pour 24 températures. Ce tableau indique à la fois les résultats des premiers traitements et les résultats sur la cathode stabilisée, afin de préciser le degré d'irréversibilité. On trouve bien qu'après stabilisation, le fait que l'état initial de la cathode pour chaque température indépendant des traitements antérieurs, cette réversibilité n'est toutefois pas parfaite: on serait-il dû par l'action de l'hydrogène ou de la vapeur d'eau qui est irréversible. Les valeurs mesurées sont comprises entre celles que l'on avait avant la stabilisation complète, tandis que les premiers traitements où se manifestait nettement la stabilisation eurent été effectués; elles simplifient par ailleurs [illegible] pour lesquelles nous n'avons pas besoin de stabiliser complètement la cathode. [illegible] une cathode stabilisée: jusque vers 1850°K, pour

une même température au centre, I, R et V décroissent; puis ces grandeurs augmentent et d'autant plus vite que la température est plus élevée. L'augmentation provient de la plus grande quantité de thorium libre qui résulte d'un traitement à plus haute température (sauf peut-être aux températures les plus élevées où la cathode devient grise; nous y reviendrons plus loin); l'évaporation du thorium augmente aussi avec la température, mais moins vite, cette évaporation permet d'expliquer la décroissance de I, R et V dans la zone des basses températures où la production de thorium est faible. Peut-être faudrait-il cependant envisager les variations de plusieurs grandeurs. Au-dessous de 1800°K l'équilibre est d'ailleurs long à s'établir et il faut faire intervenir la diffusion du thorium à travers la couche, qui augmente avec la température. Les écarts à la réversibilité équivalent à un lent déplacement des courbes précédemment envisagées vers la gauche, c'est-à-dire que des valeurs données correspondent à une température qui diminue lentement. Cela peut s'expliquer par l'évaporation conduisant à une couche plus mince, et aussi par une accumulation progressive de thorium libre qui ne s'évaporerait pas complètement, sa production étant toujours un phénomène irréversible.

Influence du support.

Cette étude est très importante parce qu'elle nous permettra de préciser la part qu'il faut attribuer au support dans les évolutions, ainsi que son rôle dans l'activation (qui a priori peut être dû non seulement à une réduction par le support, mais aussi à une dissociation de la thorine). Nous avons opéré avec des supports de platine et de tantale, mais le platine se volatilise à une température assez basse de sorte que l'on ne peut faire une comparaison approfondie; quant au tantale, il a (comme le molybdène) des propriétés voisines de celles du tungstène de sorte que l'on obtiendra obligatoirement des résultats assez voisins. On obtient cependant des résultats très intéressants; les figures 25, 26 et 27 représentent les résultats obtenus avec un support de tantale de 0,135 mm de diamètre pour deux dépôts, l'un épais de 73 microns (longueur de la cathode 4,45 cm), l'autre moyen de 35 microns (longueur de la cathode 4,45 cm également), les figures 28, 29 et 30 représentent les résultats obtenus avec un support de platine de 0,105 mm de diamètre pour deux dépôts, l'un épais de 39 microns (longueur de la cathode 4,4 cm), l'autre moyen de 41 microns (longueur de la cathode 4,65 cm).

Si l'on compare les courbes fournies par le tantale à celles qui précèdent relatives au tungstène, on trouve essentiellement en ce qui concerne V que l'effet de la cristallisation jusque vers 1900°K est très sensible, mais la croissance obtenue ensuite est nettement plus importante que pour le tungstène. Il faut en conclure que l'activation est plus importante et on doit l'attribuer à l'action du support. Cette influence du support se manifeste encore plus nettement si l'on examine les courbes donnant

[illegible]

Les courbes relatives au platine s'arrêtent vers [illegible]. Dans cette zone une croissance marquée de W et R s'amorce. Il y a donc une activation qui ne peut être très poussée par la température ne peut être augmentée. L'activation est toutefois moins facile qu'avec le tungstène. Sur jusqu'au dépôt de 1[illegible] il n'y a aucune zone de croissance alors qu'il devrait en exister pour les dépôts épais; seule les effets de la cristallisation se manifestent. Le rôle du support est ainsi confirmé encore que la complexité des phénomènes rende possibles d'autres explications. Le fait d'avoir obtenu une activation cependant nette avec le platine semble indiquer qu'elle se fait aussi spontanément indépendamment du support.

Utilisation de prises de potentiel.

L'étude faite dans ce chapitre nous a permis de repérer en détail toutes les évolutions de nos cathodes d'une manière assez commode et de préciser les influences essentielles. Il est remarquable en particulier que nous ayons pu donner des renseignements précis sur le phénomène d'activation qui est d'ordinaire dans les cathodes intimement lié à des mesures thermioniques; de telles mesures nous permettront de préciser toutefois certains points. L'utilisation de prises de potentiel pour éviter l'effet des soudures n'a donc pas grand intérêt; au contraire la variation de cet effet dans un moyen [illegible] d'étude. Nous allons cependant présenter quelques résultats obtenus avec une cathode possédant 2 prises de potentiel (fils de molybdène de 0,[illegible] mm de diamètre) situées respectivement à [illegible] mm de chaque [illegible] extrémité, la longueur totale de la cathode étant de 3,25 mm.

La figure [illegible] indique la répartition de température le long du fil pour [illegible] de la cathode [illegible]; la figure [illegible] nous renseigne ainsi sur la répartition de la chute de tension, la figure [illegible] sur la résistance comprise entre les prises de potentiel comparée à la résistance totale. La figure [illegible] sur la puissance dépensée entre les prises de potentiel comparée à la puissance totale. On constate: que les variations de puissance entre les prises de potentiel sont analogues aux variations totales; que les variations [illegible] au contraire devenues très [illegible] diminution de cette résista[illegible] très poussée); que la fraction [illegible] entre les prises passe [illegible] cette tension totale [illegible] augmente.

CHAPITRE VI

PROPRIETES RAYONNANTES

DE LA THORINE

Les propriétés rayonnantes de la thorine ont été souvent étudiées. Les plus intéressantes mesures n'étaient généralement pas effectuées sous vide (pour les références correspondantes, on se reportera à l'ouvrage de E. Pillaud [11]). Quelques mesures ont été faites récemment sur des cathodes (pour les références, cf. Weinreich [12]) dans les conditions les plus intéressantes. Les valeurs trouvées pour le pouvoir émissif monochromatique étaient comprises entre 0,15 et 0,60, leur dispersion montrant que l'émissivité dépend du procédé incluant dans l'influence des considérable. Kanayiba [3] et Lilienfeld [4] ont bien remarqué que variait beaucoup avec la nature de la flamme et surtout avec la température. Les anciens de Rey [5] ont par ailleurs montré la variabilité de l'émissivité totale. L'influence de la température chimique de la flamme a été étudiée pour plusieurs oxydes que la thorine par Sirkolo et Kaes [6]. Ils ont été conduits à admettre qu'en atmosphère oxydante existent des bandes de monochromaticité en atmosphère réductrice une intensité en raies inférieure correspondant à un rayonnement purement thermique à pouvoir émissif élevé; notre interprétation des mesures sous vide par une réduction partielle de la thorine aux hautes températures est à rapprocher de celle de Sirkolo et Kaes pour l'atmosphère réductrice.

C'est surtout la thorine additionnée d'un peu de cérine (manchon Auer, filament Welsbach) qui a été beaucoup étudiée [7], on a surtout envisagé les variations du pouvoir émissif avec la longueur d'onde, une telle étude pour la thorine pure a été aussi effectuée par Coblentz [9] ainsi que par Schmidt et Tepe [8], spécialement dans l'infrarouge où le pouvoir émissif est élevé. Dans le même ordre d'idées Coblentz a étudié le pouvoir réflecteur de la thorine pour les diverses longueurs d'onde. Signalons d'autre part que la thorine présente une faible luminescence sous l'effet des rayons cathodiques [9] ou de l'ultra-violet [10] ainsi que le phénomène de triboluminescence [11]. Il serait intéressant d'étudier ces phénomènes sous vide et d'une façon générale les propriétés thermoélectriques des oxydes complexes sur lesquelles de nos jours [illegible] Mais la théorie de la luminescence étant assez poussée [illegible] les observations effectuées soient instructives.

I- POUVOIR EMISSIF MONOCHROMATIQUE.

Nous mesurons le pouvoir émissif [illegible] pour [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] si être obtenue en réalisant le corps noir approximativement [illegible] [illegible] de préférence un ruban) ou d'un cylindre creux percé d'une [illegible]ture très petite. Mais on n'obtient toujours pas la tempéra[illegible] de la surface du revêtement: celle-ci pourrait être obtenue [illegible] donnant à la cathode la forme d'un ruban comprenant un V très [illegible]gu, mais on n'obtient ainsi qu'imparfaitement le corps noir [illegible]tiquement nous envisagerons les "émissivités apparentes" obtenues [illegible] sivité vraie ne nous intéresse pas en elle-même. Des variations [illegible] sivité peut provenir d'une diminution de la chute de températur[illegible]

Phénomènes fondamentaux.

L'émissivité apparente de la thorine ε subit d'importan[illegible] [illegible] modifier l'évolution et que même une atmosphère inerte est à re[illegible] [illegible]

La figure 1 correspond à un dépôt moyen; les courbes 1 à 6 ont été décrites successivement avec des amplitudes croissan[illegible] [illegible] est faible et tend à décroître (de 0,19 à 0,09). Mais à partir d'une certaine température, que l'on peut chiffrer avec une bonne précision, ε augmente très rapidement avec T; la modification de [illegible] res plus basses à des valeurs plus élevées que précédemment. La croissance de ε avec T devient alors [illegible] et même, lors que la cathode a été portée à une température suffisante [illegible]

bord assez rapidement quand la température croît, décroît ensuite. Le décroissement initial est du effet de la cristallisation à rapprocher de la diminution de l'émissivité totale. La croissance s'explique par l'activation, mais aussi au début par la cristallisation qui provoque une diminution de la chute à la suite du refroidissement. Dans le cas des températures modérées, ε varie donc peu avec la température, mais en fonction des traitements thermiques il peut prendre toute valeur comprise en gros entre 0,1 et 0,5. On peut aussi atteindre des valeurs plus élevées à la suite de traitements très poussés, mais l'évaporation en fait alors sentir. Signalons par ailleurs que si l'on met à l'air à froid une cathode activée et si on étudie ensuite de nouveau son rayonnement après avoir rapporté le tube, les premières valeurs mesurées de ε sont élevées, de l'ordre de celles que l'on avait auparavant, ce qui confirme le fait que la cathode n'a pas été sensiblement modifiée à l'air.

Il se produit des variations de ε au cours du temps traduisant les variations d'état de la couche de thorine que nous avons déjà signalées. Les rapides variations de ε à partir de 2000K, intéressant pour une cathode déjà activée s'expliquent par une évolution de l'activation : après une bonne activation l'émissivité diminue par suite de la désactivation partielle du tungstène rapidement dans la zone de températures inférieures à la température d'activation mais rapidement sans élévation. Une augmentation de température conduit ensuite à une réactivation et l'émissivité augmente. Ces considérations sont illustrées par la figure 2 relative à une nouvelle cathode d'ailleurs plus épaisse que la précédente. Les divergences notées ont été obtenues à la suite de traitements successifs de la cathode, mais les températures de traitement n'utilisant pas toujours en croissant de sorte que l'on a observé des effets de désactivation. Une diminution de température de traitement entraînant une diminution de l'émissivité pour toutes températures. En particulier on observe que les courbes ε = f(T) ne sont pas rectilignes; par exemple pour une cathode bien activée le coude inférieur lors de mesures à températures croissantes est au-dessus de celle obtenue pour températures décroissantes si la température du plateau atteinte est suffisamment grande tout en étant inférieure à la température d'activation. La pratique de la courbe de "retour" dépendant beaucoup de la durée des mesures.

Influence du frittage (le "flashing" préalable dans l'opération)

Un traitement de frittage de la thorine est intéressant à envisager par analogie avec des traitements très classiques. On sait [illegible] que le traitement conduit à une certaine activation. On constate bien qu'un flashing [illegible] ré conduit à un noircissement de la thorine, mais si on [illegible] affirmer que ce noircissement soit dû au thorium [illegible] l'a observé, l'attribue à la formation d'hydrures [illegible]. Les mesures d'émissivité sont un moyen de préciser le [illegible]

et pour allons étudier ensuite l'influence du frittage. Les figures 1 et 3 représentent les résultats obtenus. La première pour un dépôt de 10 microns d'épaisseur initial à 1700°K [illegible] d'activation complète à air [illegible] à évaporer; la deuxième pour un dépôt d'épaisseur initiale 34 microns frité à 1300°K et la troisième pour un dépôt d'épaisseur initiale 34 microns frité à 1700°K. Les courbes de frittage étant d'une [illegible] pour un dépôt [illegible] les différences étaient négligeables avant pompage des [illegible]. L'évaporation des pompes [illegible] ne [illegible] plus [illegible]. On remarque que les résultats sont nettement meilleurs si on ne [illegible] les résultats [illegible] le frittage à 1300°K n'a pas [illegible] appréciable. Les courbes [illegible] 1 [illegible] thermoionique [illegible] dans une [illegible] par [illegible] il n'est [illegible] de [illegible] les [illegible] remarquons toutefois [illegible] pas [illegible] Tungstène [illegible] l'émissivité initiale [illegible] plus [illegible] le pendant [illegible] dépôt [illegible] était [illegible] pas [illegible] les [illegible] désactivation [illegible] que l'activation obtenue est due à l'hydrogène, la cathode [illegible] pu s'activer de la façon habituelle pendant le frittage grâce au traitement [illegible] Il est également [illegible] le frittage [illegible] activation [illegible] Si l'on [illegible] que l'activation [illegible] des [illegible] de l'hydrogène [illegible] cette action [illegible] les [illegible] l'hydrogène [illegible] lution de l'activation préalable et une nouvelle activation thermique, que l'on peut [illegible] les différences [illegible] vement décrites.

Influences de l'épaisseur et de la nature du support.

L'observation de la figure 2 comparée à la figure 1 montre que des variations d'épaisseur de la couche de thorine influencent nettement les valeurs de l'émissivité. L'émissivité initiale est plus faible pour le dépôt épais, mais [illegible] être elle croît dès le début; la croissance est [illegible] un état d'activation donné est atteint plus [illegible] mettre plus grande masse de thorine. Les traitements [illegible] 2000-2500°K conduisent à des émissivités [illegible] à 1600°K; ce n'est que par des traitements à plus de 2500°K que l'on dépasse 0,4. L'émissivité pour un dépôt épais subit une décroissance relativement considérable quand la température élève progressivement; cette décroissance n'est pas [illegible] à la désactivation. L'émissivité pour un état donné de la cathode diminue quand la température [illegible] la [illegible] vité à une température [illegible]

[illegible]

[illegible] nette chute de température à travers le [illegible] [illegible]inue beaucoup après un traitement modéré. Le[illegible] [illegible]quement à la cristallisation, car elles s'observent égale[illegible] sur une cathode stabilisée; elles ne peuvent davantage être [illegible] [illegible] tions d'émissivité vraie, lorsque la cristallisation a produi[illegible] [illegible] modément mesurer la chute de température à travers le revêtemen[illegible] nous avons fait des essais dans ce sens par l'intermédiaire de [illegible] ples thermoélectriques, par l'extraction d'un courant (cf. Ch.[illegible] [illegible] Nous évaluerons donc cette chute en admettant au début que les [illegible] une même température du support s'il n'y avait pas de chute de [illegible] pérature; on trouve ainsi une chute de l'ordre de 150° pour une [illegible] paisseur de thorine de 50 microns. Ensuite il est difficile de p[illegible] [illegible] traitement modéré les émissivités totales, conformément à ce que [illegible] seur même si on les calcule en prenant pour température externe de la cathode celle du support, on doit conclure que la chute à travers le revêtement, pour une température modérée et pour une épaisseur de 50 microns, est de l'ordre de 25°. Nous avons d'autre part fait quelques mesures d'émissivités pour des couches de thorine d'épaisseur diverses sur ruban de tungstène: nous avons encore trouvé dès le début des différences d'émissivités apparentes, [illegible] par la plus ou moins grande transparence des revêtements suivant [illegible] épaisseur; cette transparence serait toujours faible.

Des variations de l'émissivité vraie avec l'épaisseur [illegible] qui serait plus efficace pour une épaisseur plus faible, la surface de contact restant la même. Pour préciser nous avons envisagé le comportement d'une cathode dont le support était un fil de molybdène; les résultats, indiqués sur la figure 6, sont extrêmement

[illegible]

[illegible]

[illegible]

ques résultats obtenus avec la cathode froide: si Tth est l[illegible] pérature de brillance de la cathode éclairée et To la tempéra[illegible] de brillance obtenue en remplaçant la cathode par du velours [illegible]

[illegible]

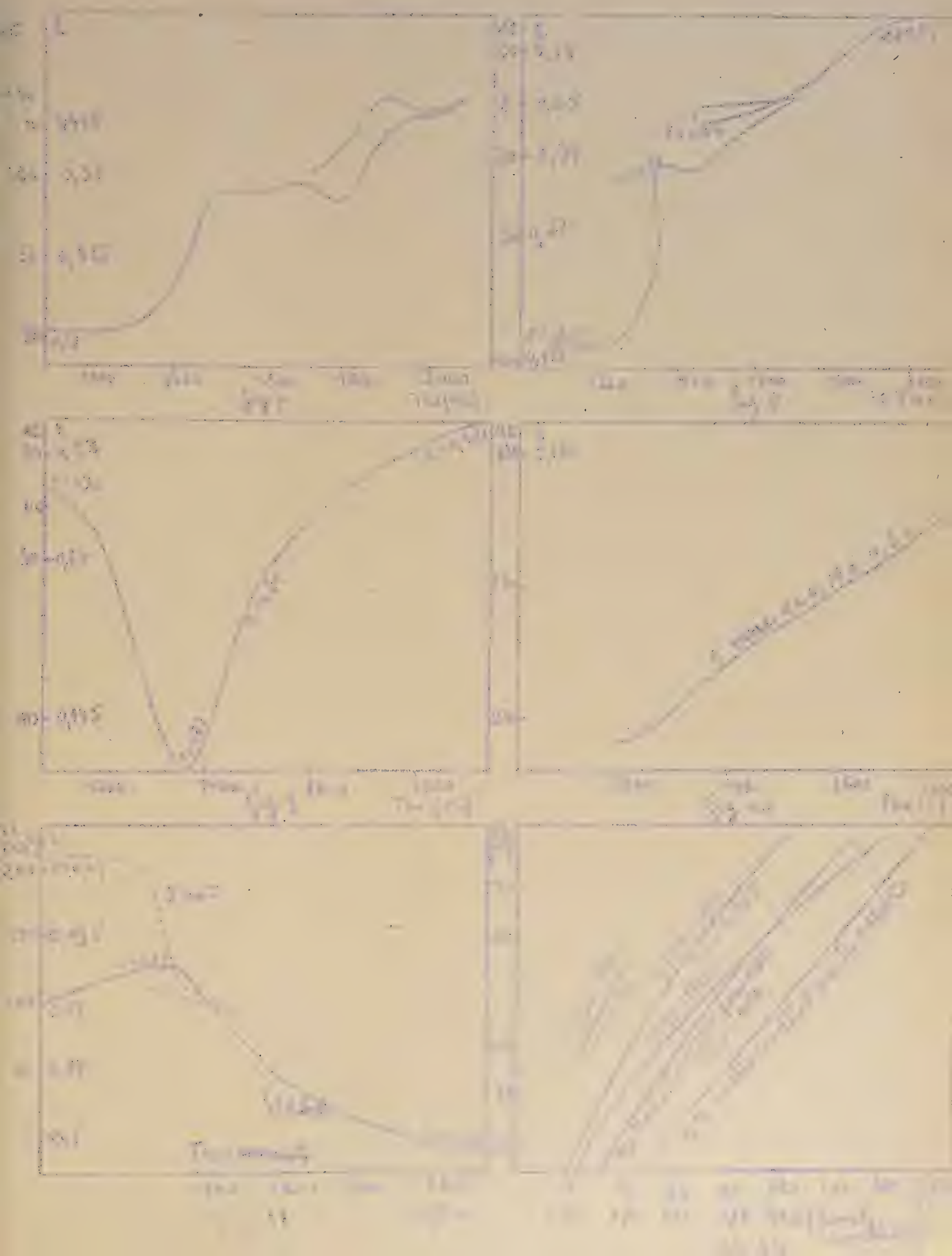
[illegible] pour différents états de la cathode le coefficient de réflexion ainsi que l'émissivité apparente mesurée à basse température. [illegible] sont souvent en sens inverse de celles de l'émissivité. La somm[illegible] des deux coefficients est inférieure à l'unité: cela peut prove[illegible] de l'existence d'un facteur de transmission de la cathode, ou d[illegible] ce que l'émissivité vraie était nettement supérieure à l'émissi[illegible]té apparente pour cette cathode épaisse. Mais en fait on ne peut [illegible] températures très différentes; en particulier le coefficient de réflexion n'est pas le même à froid et aux températures de fonctionnement. Nous avons pour d'autres cathodes mesuré des coefficients de réflexion beaucoup plus grands, surtout avant activation: ce [illegible]

[illegible]	[illegible]	[illegible]
modéré	[illegible]	[illegible]
Tw = 2000°C	[illegible]	[illegible]
Tw = 2200°C	0,41	[illegible]
Tw = [illegible]	0,39	[illegible]

Tableau 1

II- EMISSIVITE SPECTRALE ET EMISSIVITE TOTALE.

L'étude qui précède nous a permis de retrouver divers résultats du chapitre [illegible] triques pour [illegible] sent dans nos cathodes. [illegible]



[illegible]

...ris de tantale et de platine. On retrouve des évolutions [illegible] analogues à celles que nous venons d'étudier en détail; nous [illegible]

[illegible]

...tivation a déjà commencé et se manifeste dans les variations [illegible] ε tandis que W est influencé davantage par la cristallisat[illegible] qui produirait une diminution d'émissivité dans des régions s[illegible]trales autres que le rouge. En fait, comme on l'a déjà vu, la [illegible] médiaire d'une diminution de la chute de température à travers le revêtement. Aux activations élevées, ε varie moins que W. En ce qui concerne le "retour" effectué à haute température, la progression de la cristallisation ne se faisait plus sentir nette[illegible] ce résultat est confirmé par les valeurs de ε.

Cathode 2: [illegible] voquent une croissance de ε, tandis que W décroît puis croît [illegible] pour W la progression de la cristallisation, tandis que ε conserve une valeur relativement grande.

Cathode 3: Pour cette cathode à couche peu épaisse, on observe au début une diminution de ε, dont la croissance n'est pas considérable ensuite, l'émissivité initiale étant déjà élevée. Cela provient essentiellement de ce que les effets dûs à la diminution de la chute de température à travers la thorine sont plus faibles, cette chute étant déjà réduite au début; la diminution d'émissivité peut alors se manifester, tandis que la croissance sera plus lente. On observait cependant une importante décrois[illegible] que l'on puisse aussi expliquer ainsi nos résultats.

Cathode 4: ε est faible et sa croissance est lente. Tandis que [illegible] pérature modifient davantage ε que e. Il semble aussi que les v[illegible]

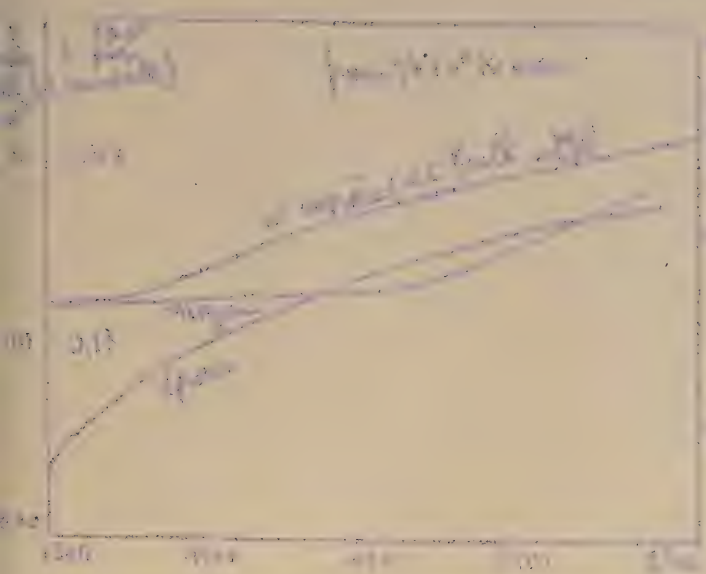
[illegible] d'émissivité provoquée par l'activation d'un filament d'un régime monoatomique, recouvrant le reste.

Phase 3: Le mécanisme d'émissivité spectrale est modifié lorsque vers 1700°C la stabilisation se produit. Après stabilisation se produisent encore des phénomènes importants et compliqués qui, [illegible], mènent à la remarque tautologique qu'à très haute température, ε prend des valeurs d'autant plus élevées que l'activation de la cathode est plus forte (ce qui se traduit par l'accroissement de la cathode que l'on observe alors) et qui s'atténuent ensuite rapidement) correspondant à une augmentation de l'émissivité totale. Plusieurs explications de cette observation sont possibles. 1) Il y aurait une diffusion de l'argent, [illegible] la thorine, [illegible] l'émissivité [illegible] totale qui relativement faible (il est vrai qu'il est [illegible] l'état dispersé ce qui peut conduire à des propriétés particulières); 2) les grains s'émiettent (comme on l'a observé au microscope électronique) et réalisent des conditions cristallines (dissociation, retrait, défauts du réseau); 3) L'explication la plus plausible [illegible] pourrait intervenir une réduction [illegible] poussée de la thorine en thorium, le support intervenant notamment avec une plus grande efficacité (alors qu'auparavant la dissociation spontanée était un phénomène essentiel): le thorium [illegible] fester en tant que métal.

Enfin si l'on compare les résultats obtenus pour les premières [illegible] avant stabilisation, on trouve dans le second cas des valeurs de ε plus grandes à haute température et plus faibles à température moyenne. Cela provient de ce que [illegible] durée des [illegible] de l'ordre de 1 à 2 minutes tandis qu'après stabilisation elle a été choisie de façon que les [illegible] température, de sorte que les effets d'activation et de désactivation sont très nets; l'épaisseur a aussi diminué quelque peu. On ne remarque analogue s'appliquait pour ε et k; il faut faire intervenir aussi les effets de la fin de la cristallisation.

[illegible] tine les effets de la cristallisation se font nettement sentir, l'activation étant plus faible. On remarque en particulier une [illegible] ε [illegible] ratures.

Les valeurs numériques approximatives de l'émissivité [illegible] pour les diverses zones de traitements sur les courbes donnant l'émissivité spectrale, à côté des points auxquelles elles correspondent; on a spécialement noté les valeurs extrêmes obtenues; elles précisent les indications d'ordre qualitatif qui précèdent. Retenons-en essentiellement que l'émissivité totale d'une cathode peu activée, puis où les effets de la cristallisation se sont



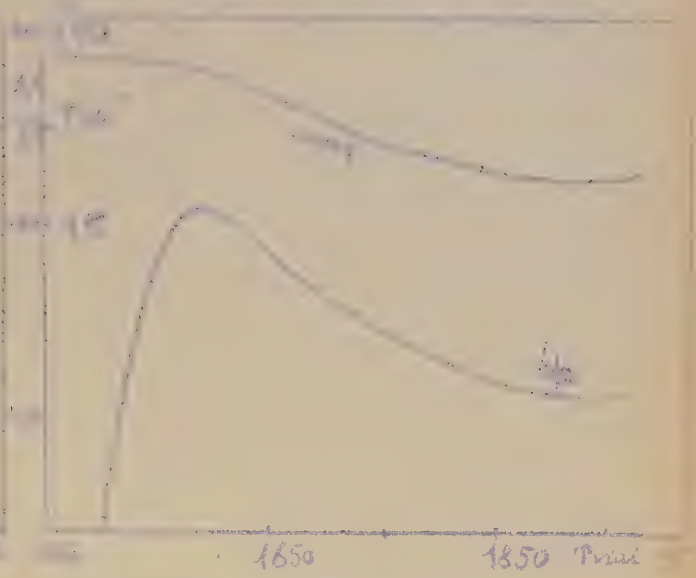


fig. 14

manifestes, est vers 1[illegible] de l'ordre de 0,[illegible] à 0,[illegible] ; elle dépend peu de l'épaisseur. Cette émissivité augmente ensuite avec le traitement, mais lentement au début, puis rapidement à très haute température. Voici d'ailleurs des résultats moyens pour Ta =1100°C et une épaisseur de l'ordre de [illegible] microns après traitement à Ta= [illegible] ; ε par cm = 0,[illegible] watt (ce qui donne une valeur de ε de l'ordre de 0,[illegible] - 0,40), ε par cm = [illegible] pour I= 1,08 ampère, ε = 0,40 -0,45.

Influence de la grosseur des grains.

Tout ce qui précède traduit bien la complexité des phénomènes et le grand nombre de variables susceptibles d'avoir une influence. On s'en rend ensuite lorsque l'on compare les résultats obtenus avec des tubes différents pour les mêmes traitements: l'influence de l'épaisseur est alors essentielle et toutes autres influences peuvent alors être négligées. Il n'en sera plus nécessairement de même dans le cas de grandeurs qui varient peu avec l'épaisseur et surtout avant tout traitement thermique, car celui-ci n'aura pas encore conduit à des effets importants dépendant de l'épaisseur. C'est ainsi que pour l'émissivité totale les premières valeurs obtenues varient de façon assez incohérentes avec l'épaisseur (aussi ne les avons-nous pas indiquées ci-dessus), tandis que pour ε on peut bien tracer une courbe moyenne mais avec une certaine dispersion; on obtiendra après traitement des valeurs plus cohérentes (avec d'ailleurs pour ε une faible variation avec l'épaisseur, même après une bonne activation, ce qui peut s'expliquer par toutes les considérations développées plus haut).

Ces premiers résultats s'expliquent toutefois par d'autres influences. Il faut tenir compte par exemple de ce que certaines cathodes avaient été trempées probablement dans la collodion, et il est [illegible]

se manifeste. Mais il faut surtout tenir compte de l'influence de la grosseur des grains, et nous pensions ici que les méthodes 1, 2 et 3 étaient réalisées avec notre thorine N° 1 (cf chapitre VI). Quelle que les méthodes 3 et 4 ainsi que celles dont les supports étaient en platine ou en tantale étaient réalisées avec notre thorine N° 3, la porosité restait toutefois sensiblement la même (de l'ordre de 30%); les 6 cathodes étudiées au début de ce chapitre avaient été réalisées avec la thorine 2. On s'attendait cette discrimination, en somme alors qu'en effet 1, 3 et 4 varient assez peu avec l'épaisseur pour une thorine donnée (on observe une légère augmentation quand l'épaisseur augmente) et une cathode de largeur donnée, ils varient beaucoup avec la nature de la thorine. pour les thorines 1 et 2 respectivement on obtenait, pour T= 1100°C et pour l'unité de longueur de la cathode: R= 0,4-0,6 et 0,3-0,35 ohm, R= 0,1321 et 0,0[illegible] ohm; I= 0,[illegible] et 0,9 ampère (valeurs moyennes), ce qui confirme 1. La thorine 1 donnait pour une épaisseur donnée une valeur plus faible. Les effets de la cristallisation se font moins sentir pour la thorine 2 (qui avait peut-être déjà subi un début de cristallisation au cours de sa préparation). Les différences sont encore faibles. Toutefois l'activation se fait moins vite avec la thorine la plus fine (l'émission thermoionique semble alors plus forte). Une étude systématique de cet effet de la dimension des particules serait intéressante au point de vue théorique, elle nécessiterait une bonne sélection des diverses grosseurs.

Tout ce qui précède montre donc l'extrême variabilité des diverses grosseurs étudiées et notamment de 1, et pourtant la plupart des auteurs ont indiqué des valeurs de ε sans préciser les traitements thermiques, le support, l'épaisseur du revêtement, ... et présenté leur résultat comme étant "le" valeur de l'émissivité optique de la thorine. Crowley (14) a cet égard indiqué comment divers échantillons de thorine pouvaient avoir des propriétés physiques et chimiques diverses.

Spectre d'émission.

Il serait intéressant d'étudier l'émissivité spectrale ailleurs que dans le rouge, d'abord pour l'agrémenter complètement le spectre d'émission de la thorine. Nous avons fait une ébauche dans ce sens, d'une part en formant le spectre à l'aide d'un spectromètre, d'autre part en mettant la cathode devant la fente d'entrée d'un monochromateur, qui nous permettait [illegible] Le pouvoir émissif de la thorine est surtout élevé dans l'infrarouge assez proche, c'est donc cette région qu'il est [illegible] examiner, car c'est là que l'on peut [illegible] changements; pour l'explorer nous [illegible] teur transparent dans l'[illegible] récepteur une pile thermoélectrique, [illegible] oxydé qui possédait un maximum de sensibilité [illegible]

1 micron. L'étalonnage de cet appareil était effectué grâce à la connaissance de l'émissivité de la méthode pour la longueur d'onde 0,65 microns et en prenant comme source lumineuse un filament de tungstène dont l'émissivité est connue dans tout le spectre (ce filament étant enfermé dans la même ampoule que les méthodes, il n'y avait pas à tenir compte de l'effet absorbant du verre de l'ampoule). On pourrait envisager aussi l'emploi de plaques spéciales pour l'infra-rouge ou d'un convertisseur d'images (15).

Nous n'avons fait jusqu'ici que quelques mesures par ces méthodes. Elles semblent indiquer que la présence de thorium libre au sein de la thorine produit un prolongement vers le visible de la bande d'absorption infra rouge de la thorine. Il y a là une certaine analogie avec les résultats classiques sur les modifications des bandes d'absorption et même de la couleur de certains corps, comme les halogénures alcalins, lorsqu'ils ne sont pas purs avec leur composition stoechiométrique. Pour ces derniers corps les importants effets observés s'expliquaient par une concentration en atomes d'"impuretés" de l'ordre de 10^{20} par cm³ ; les variations d'émissivité optique que nous avons obtenues dans le rouge sont comparables et par suite peuvent être attribuées à une concentration du même ordre en atomes de thorium libre, une telle concentration est tout à fait plausible (2), et le nombre qui précède a déjà été avancé pour cette concentration à partir de mesures et d'interprétations d'ailleurs discutables. Le spectre d'émission de la thorine est d'ailleurs un spectre continu, caractérisant un rayonnement purement thermique.

Nous envisageons une étude directe du spectre d'absorption de la thorine susceptible de nous renseigner dans le domaine des faibles longueurs d'onde (ultra-violet, ...) ; le spectre de réflexion serait lui-même intéressant. D'une façon générale il est instructif de comparer les résultats obtenus par des méthodes optiques et par des méthodes électriques (3).

Références

(1) G. Ribaud, Traité de Pyrométrie Optique, Ed. Revue d'Optique, 1931.
(2) O.A. Weinreich, Journ. Appl. Phys., 21, 1950, 1272-1275.
F.H. Morgan, Journ. Appl. Phys., 22, 1951, 108-109.
(3) Forsythe, Phys. Rev., 25, 252, 1925.
(4) Liebmann, Zeitsch. f. Phys., 63, 1930, 404 et 71, 1931, 416
(5) Féry, Ann. Chim. et Phys., 27, 1902, 433
(6) Nichols et Howes, Phys. [illegible]
19, 1922, 300; 25, 1925, 376.

(7) Rubens, Ann. der Phys., 18, 1905, 725; 20, 1906, 593; J. de Phys., 5, 1906, 1.
H.B. Coblentz, Bull. Bur. Stand., 4, 1908, 538; 5, 1908, 610; 7, 1911, 197.
(8) W.W. Coblentz, Investigations of Infra-red Spectra, Washington, 1, 1906, 127, Journ. Fr. Inst., 174, 1912, 549.
H. Hunsen, Phys. Zeit., 6, 1905, 790.
T. Schmidt-Reps, Zeit. tech. Phys., 6, 1925, 322.
(9) E. Neucke, Phys. Rev., 25, 1924, 115.
(10) E.L. Nichols et E.T. Wilber, Phys. Rev., 19, 1921, 107.
W. Crookes, Comptes Rendus, 92, 1881, 1281.
A. Perot, Comptes Rendus, 146, 1908, 1206.
(11) E.L. Nichols et G.L. Moses, Phys. Rev., 13, 1919, 500.
(12) J. Swies, Proc. Roy. Soc., A 107, 1933, 34.
H. Huber, Diss. Univ. Berlin, 1941.
(13) C.H. Prescott Jr., Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry, Reinhold Pub. Co, New-York, 1941, 1275.
G.E. Moore et H.W. Allison, J. Appl. Phys., 12, 1941, 456.
R. Champeix, Le Vide, 16-17, 1948, 469.
S.D. Martin et C.F. Weston, Brit. J. Appl. Phys., 1, 1950, 318-324.
(14) L.J. Croning, Phys. Rev., 78, 1950, 352.
(15) O. Déjardin, Bull. In. Phys., 17, 1951, 324-333.
(16) J. Delfaes et R. Champeix, Comptes Rendus, 226, 1948, 1937-40.

CHAPITRE VII

PROPRIETES THERMIONIQUES

Nous allons indiquer dans ce chapitre les résultats fondamentaux sur l'émission thermionique de nos cathodes. Nous envisagerons essentiellement l'influence des traitements thermiques, réalisés le plus souvent à température croissante. Nous laissons de côté ici les états tout peu actifs et nous terminons passer dès le début d'une courbe thermionique comme apparaît dans la cathode de leur que leur effet essentiel se manifestera.

Depuis les applications mentionnées de Wehnelt (1), beaucoup d'essais ont été effectués (pour les références se reporter à notre introduction générale). Des études industrielles ont été effectuées: il s'agit alors d'obtenir des émissions aussi hautes que possible et une durée de vie suffisante, la robustesse des

cathodes à la thorine du point de vue thermionique ayant un grand intérêt. C'est ainsi par exemple que les recherches effectuées à la E.C.A. (qui vend un tube à cathode de thorine, le 8 D 21) ont eu pour objet essentiel d'obtenir un revêtement très dense de façon à avoir une durée de vie suffisante sous un volume réduit (il eut été bon de chercher si un revêtement trop dense ne conduit pas une émission plus faible), les essais sur le rôle du support ont eu pour but d'en choisir un qui conduise non seulement à une bonne émission, mais assure à une bonne tenue mécanique du dépôt(2). Nous laisserons de côté les considérations trop orientées vers la pratique: nous ne ferons pas d'étude détaillée avec divers supports, nous n'envisagerons pas l'addition de produits divers ou impuretés (substances réductrices, cérine, zircone,...) à la thorine; nous n'étudierons pas les cathodes obtenues par des procédés céramiques (dont nous avons cependant mis au point la préparation). Mais nous étudierons dans ce chapitre les performances de nos cathodes du point de vue thermionique en liaison avec les propriétés antérieurement étudiées; dans les 2 chapitres qui suivront nous envisagerons des phénomènes plus particuliers, qui nous permettront de déterminer le mécanisme de l'émission.

TUBES EXPERIMENTAUX.

Nos tubes expérimentaux sont des diodes. Dans le type le meilleur, l'anode était un cylindre de 5 à 7 mm de diamètre et de 8 à 10 mm de longueur (ce faible diamètre permet d'obtenir les courants de saturation pour des tensions modérées); elle était prolongée de chaque côté par un anneau de garde, de même diamètre et de longueur voisine, séparé de l'anode par une distance de 0,5 mm environ. Ces anneaux de garde, portés au potentiel de l'anode, rendent le champ électrique bien régulier entre celle-ci et la cathode, qui est située dans l'axe de l'anode, et permettent de définir nettement la surface émissive (il s'agira toujours de la surface "apparente", sans tenir compte de la structure granulaire), dont la température sera bien uniforme. Un trou dans l'anode permet la pyrométrie de la cathode. La rigidité des supports et des amenées de courant était améliorée dans certains tubes par un bâti en stéatite. Une autre catégorie de tubes expérimentaux comprenait une seule anode, un peu plus longue que les précédentes, mais le fil n'était enduit de thorine que sur une portion médiane de longueur bien déterminée, dans la zone où le champ est régulier; un tel tube est plus facile à réaliser, mais il convient que la partie du fil de tungstène non enduite de thorine soit parfaitement propre, pour que son émission soit négligeable par rapport à celle de la thorine. Le diamètre relativement faible (0,1 mm) du fil de tungstène support, qui permettait d'obtenir une bonne uniformité de la température de face de l'anode et d'obtenir un champ électrique intense à la surface de la cathode pour des tensions anodiques modérées, avait surtout l'intérêt de conduire à une surface émissive relativement réduite ce qui était indispensable pour éviter un échauffement excessif

Le montage réalisé (fig. 1) permet, pour les diverses températures, le tracé des caractéristiques statiques. Le courant de chauffage étant continu, le potentiel n'est pas le même aux divers points de la cathode, mais on peut pratiquement prendre comme potentiel celui du point milieu de la cathode. Nous mesurions en général outre la tension plaque V et le courant collecté par l'anode i (et éventuellement le courant collecté par les anneaux de garde), les grandeurs électriques caractérisant le filament cathodique: I, v, d'où l'on déduisait R et W, ainsi que les températures de brillance Tw et Tth au milieu de la cathode, ce qui permettra de comparer l'évolution de ces diverses grandeurs, déjà étudiées séparément en détail, à celle de l'émission thermoïonique. On ne pouvait repérer la température de la cathode par le courant I.

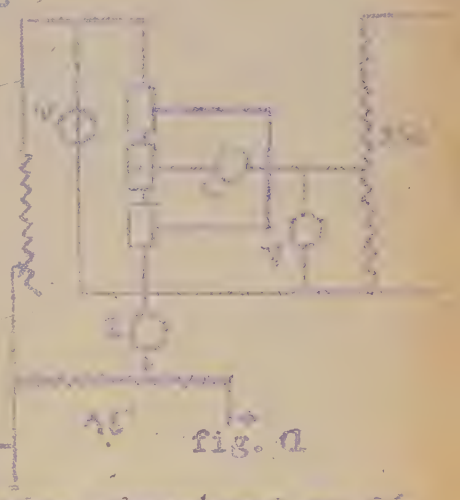


fig. 1

ACTIVATION.

Si l'on porte la cathode à une température de l'ordre de 1200 à 1500°K seulement, avant tout traitement, elle n'émet qu'un courant très faible. Au contraire, après avoir été portée à une température suffisante, elle est capable d'émettre un courant important à des températures même basses. C'est l'activation au sens thermoïonique du mot, qui peut être plus ou moins poussée. Nous allons étudier en détail cette activation, indépendamment d'abord de ce que nous avons déjà appelé ainsi dans les chapitres précédents, à la suite de mesures non thermoïoniques. Les corrélations que nous préciserons ensuite montreront que c'est la diffusion de thorium qui explique les divers résultats et qui correspond bien à l'activation. Deux modes d'activation sont a priori possibles (en excluant toute intervention étrangère à la cathode): l'activation par traitement thermique et l'activation par extraction du courant anodique. Cette dernière se manifeste surtout pour les faibles stades d'activation que nous n'envisageons pas ici, où nous surimposerons l'activation thermique qui se produit lorsque les effets du pompage au vingtième se sont déjà fait sentir. Nous ferons intervenir aussi les effets de désactivation thermique dûs notamment à l'évaporation du thorium. Il faut faire intervenir, comme dans les cathodes thoriées, la production, la diffusion et l'évaporation du thorium, d'où résulte une certaine concentration de thorium libre au sein de la cathode et un certain degré de recouvrement de la surface en thorium adsorbé. Des spéculations de ce genre ont été ébauchées par Rau pour ses cathodes à le thorine, très différentes des nôtres.

Les principales évolutions seront précisées en envisageant le comportement d'une nouvelle cathode, la cathode T. C.

[illegible]

[illegible] très haute température).

[illegible] 1,2 et 3 montrent l'activation progre[illegible]

[illegible]

à l'évaporation du thorium). La courbe 5 montre une nouvell[illegible] tivation; la courbe 6 montre la désactivation obtenue par u[illegible] court traitement à une température plus basse; après un plu[illegible]

[illegible] lement (courbe 7); ces résultats traduisent le fait que la pr[illegible] duction de thorium est plus lente que l'évaporation, qui se f[illegible]

[illegible] de production du thorium étant supérieure à sa chaleur latent[illegible] d'évaporation. Une nouvelle activation se manifeste par un tr[illegible] tement à plus haute température (courbe 8); la forme de la c[illegible]

[illegible] passage du courant; en fait l'activation thermique est [illegible]

[illegible] cathodes thoriées, et il n'y a pas de zone [illegible] me dans ces dernières cathodes: quand la t[illegible] ment augmente (et est maintenue assez longt[illegible] augmente toujours; c'est que, si l'évaporati[illegible] duction de thorium augmente plus vite et [illegible] températures modérées (pour le tungstène thorié, [illegible]

[illegible] production de thorium devienne apprécia[illegible]

[illegible] portants de l'évaporation, non compensé[illegible] par la production de tho- rium.

La courbe 10 (et [illegible]rbe 9) traduisent la désactivation obtenue au[illegible]

[illegible] l'émission. Les courbes [illegible] le sens des températures décroissantes) et [illegible] une désactivation suivie d'une réactivation. [illegible] 14 et 15 montrent que [illegible] ne conduisent plus à une augmentation de l'[illegible] même diminuer, mais il faut tenir comp[illegible] [illegible] bien que sa concentration [illegible] déjà élevée; nous reviendrons sur ce point [illegible] [illegible] l'effet d'une [illegible] [illegible]

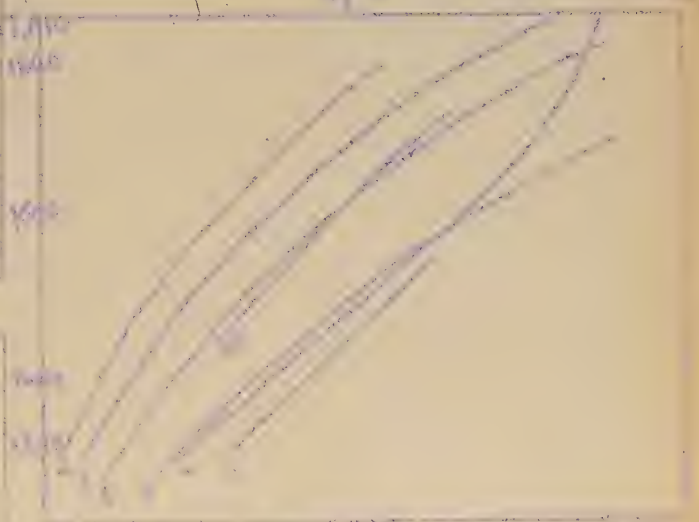
[illegible] effets de désactivation [illegible] a pu se faire complètement [illegible] tuées dans la zone des températures de fonct[illegible] [illegible] est ce qui a été fait pour tous nos [illegible] il ne faudra retenir dans cet ordre [illegible] fectuées aux basses températures, où [illegible]

Nous pouvons maintenant préciser les conditions de b[illegible] fonctionnement [illegible] une bonne activation doit d'abord être réalisée par un traitem[illegible]

1	[illegible]
2	[illegible]
3	[illegible]
4	[illegible]
5	[illegible]
6	[illegible]
7	[illegible]
8	[illegible]
9	[illegible]
10	[illegible]
11	[illegible]
12	[illegible]
13	[illegible]
14	[illegible]
15	[illegible]
16	[illegible]
17	[illegible]
18	[illegible]
19	[illegible]
20	[illegible]
21	[illegible]
22	[illegible]
23	[illegible]
24	[illegible]
25	[illegible]
26	[illegible]
27	[illegible]
28	[illegible]
29	[illegible]
30	[illegible]
31	[illegible]
32	[illegible]
33	[illegible]
34	[illegible]
35	[illegible]
36	[illegible]

Tableau 1

Fig. 1



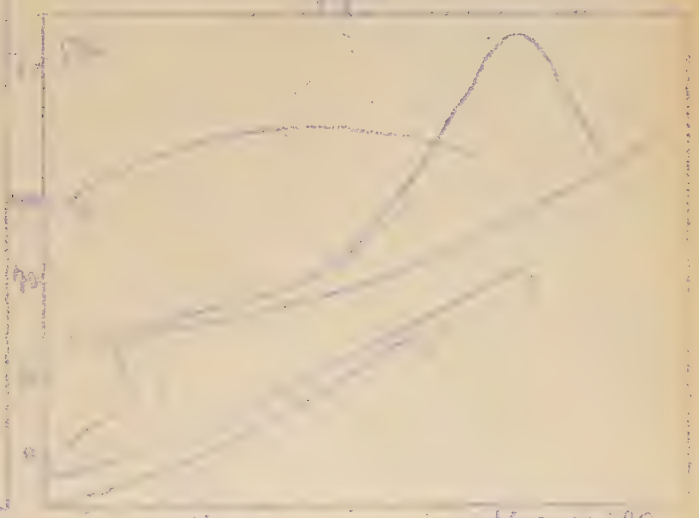


Fig. 4

élevée, cette température n'a pas besoin d'être très élevée car, si l'on peut obtenir une émission initiale plus élevée après un traitement plus poussé, la désactivation sera plus grande et en fait la courant atteint obtenu dépend peu de la température de traitement. L'essentiel est donc de choisir une température de fonctionnement assez élevée pour que, indépendamment de l'augmentation d'émission avec la température pour un état donné, on profite d'un état plus actif. La désactivation obtenue sera alors plus rapide mais plus limitée. Il est bon toutefois de ne pas dépasser une température de fonctionnement de 1000°K si l'on veut que la cathode ait une durée de vie suffisante, mais cette effet de désactivation n'est à craindre lorsqu'on élève la température. Pour une cathode destinée à un usage intermittent on pourra obtenir un fonctionnement à densité de courant plus élevée si l'on réactive chaque fois la cathode par traitement à haute température. Un résultat essentiel est que le thorium libre ne produit aux températures usuelles de fonctionnement (en vide) est possible grâce à la faible volatilité de la thorine), ou s'explique alors que les cathodes à la thorine soient très robustes au point de vue thermionique: toute action destructrice pas trop intense est compensée par la présence de thorium (se rapprocher des cathodes à revêtement de baryum); il se produit d'ailleurs aussi un peu de thorium par électrolyse, si la cathode n'est soumise à courant continu et si l'on se intéresse à la tenue concentrations à plus basse température pour augmenter la durée de vie. Les cathodes à la thorine sont donc intéressantes pour les tubes émetteurs de moyenne puissance et en particulier pour les magnétrons: nous avons préparé de telles cathodes pour un tube d'émission de fabrication industrielle courante, le tube 100 TH, elles ont donné de très bons résultats.

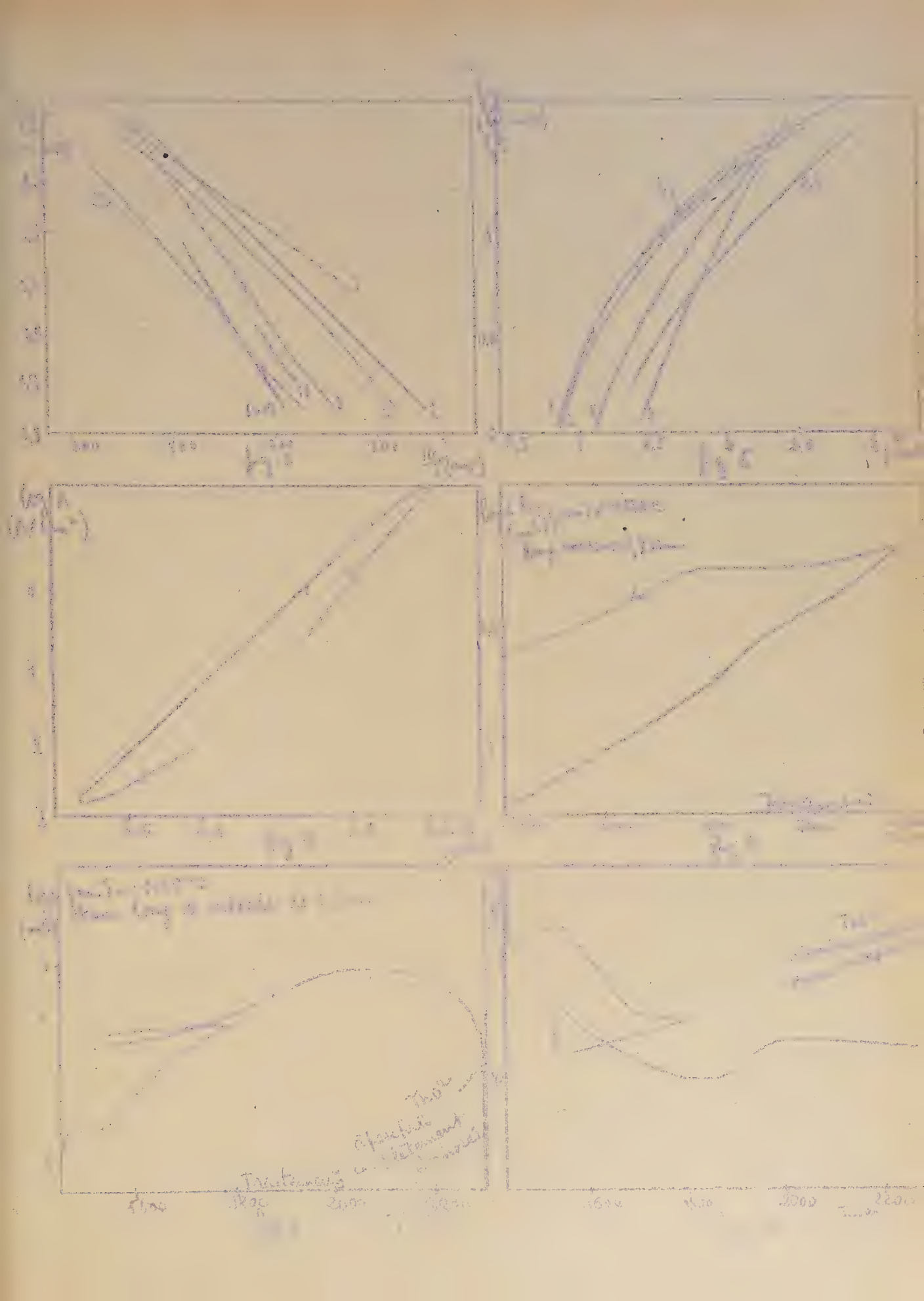
Corrélations avec les propriétés dielectriques.

Les explications précédentes sur l'évolution thermionique rappellent celles que nous avons déjà intervenir dans les chapitres précédents, et il n'est pas nous n'avons pas eu à faire intervenir des effets de la polycristallisation (qui prospère rait toutefois, s'il existait seule, une diminution de l'émission mais une cathode bien préparée est pratiquement cristallisée). La corrélation apparaît nettement, sans qu'il soit besoin de nouvelles explications, par l'examen de courbes analogues à celles des chapitres précédents. Nous avons seulement représenté sur les figures 2 et 3 quelques courbes de variations de I et W en fonction de T pour diverses durée de la cathode. T est la température dans la zone médiane de la cathode, qui, relativement courte, donnait lieu à un important effet [illegible] d'étudier les variations de l'émissivité dans le rouge. Il est remarquable que l'on puisse suivre [illegible] thermionique en envisageant seulement des grandeurs simples relatives à la cathode. La corrélation n'est [illegible], car les diverses grandeurs ne [illegible] con par certains phénom[illegible] traîne des variations d[illegible]

ce tendrions donné et aussi dans l'émission thermionique (les [illegible] émission a certainement un lien progressivement au cours de l'étude trop prolongée de notre méthode; elle peut expliquer en peu la diminution d'émission notoire dans la deuxième partie de l'étude, les anomalies cathodes, étudiées d'une façon plus [illegible] et plus systématique, permettraient de clarifier ce point). Mais les variations ne sont pas nécessairement corrélatives. A notre part, si nous considérons par exemple l'émissivité dans le rouge, il est certain que le mécanisme de l'émission lumineuse est très différent de celui de l'émission thermionique et des [illegible] formées ainsi à priori (par exemple le rôle du film superficiel de thorium est certainement plus important pour l'émission thermionique que pour l'émission lumineuse).

Il est intéressant de lier étroitement ces variations et en plaçant à d'autres points de vue, par exemple pour les tubes d'émission de puissance on déterminera soigneusement les caractéristiques par extrapolation de la courbe, soigneusement rectifiée, donnant log i en fonction de l'inverse du courant de chauffage (1). Cela n'est en fait justifié que pour un état d'activation donné de la cathode. Comme le montre la figure 5 (les droites s'incurvent vers les basses températures en raison de l'évolution). La variation de i en fonction de l'état d'activation est toutefois plus faible : i varient qu' à 3 ampères, car, pour I donné, I, comme i, croît avec l'état d'activation.

Les courbes de variation de i en fonction de W sont également intéressantes, puisqu'elles nous permettent de [illegible] les valeurs de l'émission thermionique et de l'émissivité lumineuse. Quelques courbes sont indiquées sur la figure 4; elles sont, comme celles de la figure 5 relativement régulières (à partir de la courbe 2, quand la cristallisation et la première activation se sont manifestées) car , pour les basses tensions, W et i augmentent l'un et l'autre avec l'émission. Pour n'étudier pas en détail ces figures 4 et 5, car l'interprétation serait difficile, puisqu'il faudrait tenir compte de la variation d'épaisseur et de certaines équations, n'ont apporté effet que nous et aussi du dégazage gazeux (qui pourrait expliquer que les dernières courbes des figures 4 et 5 soient au-dessous des premières); nous n'exposerons plus leur interprétation quel qu'il en soit , il faut en conclure que les variations de e et i sont analogues sauf pour les traitements poussés qui augmentent notamment e alors que i diminue plus. Les courbes e(W) sont également intéressantes en ce qu'elles nous renseignent sur l'émission [illegible] le courant thermionique considéré étant toujours celui qui correspond à la saturation. Pour déterminer cette grandeur, il faudrait connaître la chute de tension en [illegible] cette chute peut être évalue; on peut [illegible] la [illegible] totale et la somme des courants [illegible] les anneaux de garde, mais l'évaluation ainsi obtenue est [illegible] cise; le rendement dépend en effet de la température, qui [illegible]



[illegible]

L'activation et la désactivation ne modifient pas [illegible] essais ont déjà été effectués dans cet ordre d'idées, en utilisant la cérine et la zircone: l'addition de cérine semble la [illegible] reich, avec 2 à 3% de cérine, la puissance nécessaire pour le chauffage à 2000°K serait réduite de 60%.

II- CONSTANTES DE L'EMISSION.

Les performances obtenues varient beaucoup d'une cathode à l'autre, même pour des traitements analogues: beaucoup de facteurs interviennent et en particulier l'épaisseur ainsi qu'on peut le prévoir d'après les études des chapitres qui précèdent. La cathode précédente nous a permis de mettre en évidence les faits essentiels et en particulier l'effet des traitements thermiques. Nous allons donner des résultats plus précis par la considération de divers tubes pour lesquels on a pris soin de bien séparer les variables. Il y a d'ailleurs lieu d'envisager non seulement le courant de saturation, qui est assez mal défini car il n'y a pas de véritable saturation, mais [illegible] le courant que peut véritablement émettre la cathode [illegible] des effets de la tension d'anode. Pour obtenir ce courant, il [illegible] ter les caractéristiques dans la zone de quasi-sat[illegible] courant mesuré. On obtiendrait a [illegible]

[illegible]

[illegible] obtenus pour chaque degré d'[illegible] peuvent être commodément rés[illegible] fonction de 1/T de façon [illegible] l'équation de Richardson:

$$[illegible]$$

[illegible] ture absolue, e la charge de l'électron, k la constante de Bo[illegible] [illegible] serait aussi à la précision des mesures de sorte que l'on ne [illegible] faut pas laisser à la cathode le temps d'évoluer.

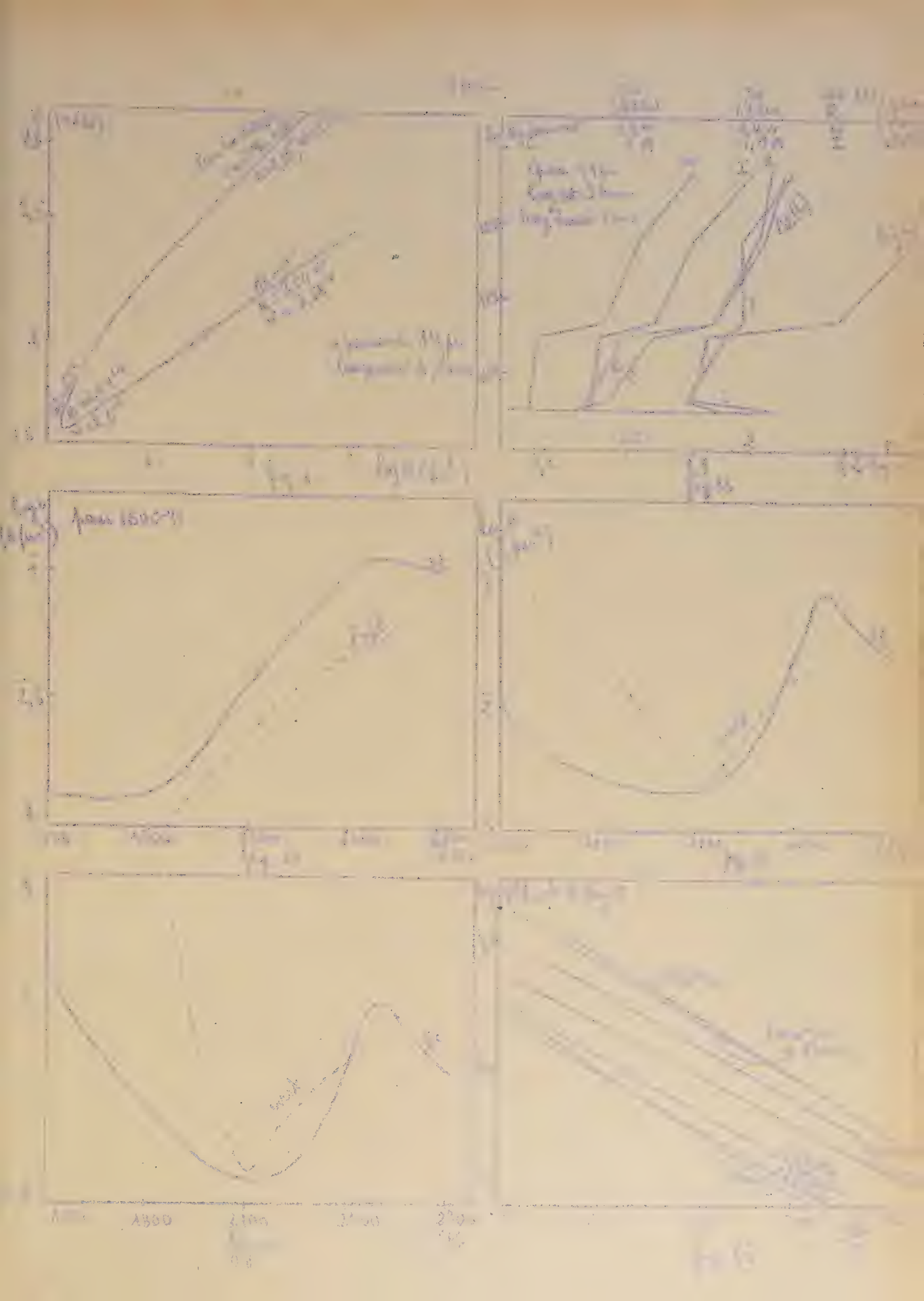
Nous ne préciserons pas en détail les valeurs de l'émission obtenues pour notre cathode 6, où trop d'influences se mêlent [illegible] entre A et φ pour des états correspondant à des traitements à [illegible] tenus avec les cathodes 1 et 2 déjà envisagées à plusieurs repr[illegible] valeurs obtenues pour log i à chacune des 2 températures repères [illegible] ra calculer les densités de courant correspondantes à partir des épaisseurs des revêtements et sachant que la longueur émissive [illegible] vec les traitements, avec toutefois une [illegible] pour les traitements poussés; que φ, d'ab[illegible] sidérablement à la suite des premiers traitements, [illegible] enfin se stabilise; qu'un "retour" pour les traitemen[illegible]

Ceci d'une variation de l'émission en deux heures, c'est-à-dire d'une diminution, celle-ci est toutefois peu sensible si la durée de traitement est trop faible pour que la démonstration puisse être importante. La figure 11 et la figure 12 indiquent quelques résultats obtenus pour 2 nouvelles cathodes: sur la figure 11 se trouvent les mesures effectuées sur une cathode de 51 microns d'épaisseur avec une surface émissive de 2,4 cm², traçant les variations de A et φ (les valeurs de log A sur la ordonnées correspondent à l'unité de surface émissive) [illegible] en notant quelques valeurs de [illegible], de sorte de [illegible] quelques points de la courbe [illegible] valeurs correspondant à [illegible] température bien déterminée. Sur la figure 12, on voit que A et φ [illegible] commencer par décroître avec une augmentation de la température [illegible] traitement, puis ils croissent, seul pour les traitements très poussés où l'on observe une légère décroissance [illegible] que l'émission reste peu, et l'on remarque que, si les variations de [illegible] sont importantes celles de A et φ ne sont pas nulles, [illegible] les variations étant dans le sens tel qu'elles limitent les effets de l'angle sur la valeur de courant, [illegible] donc beaucoup moins que A. La figure 13 nous en apprend de plus [illegible] variations considérables observées sur une cathode de 51 microns d'épaisseur, la longueur émissive étant de 1 cm: on y a représenté en ordonnées les températures de traitements et en abscisses les valeurs correspondantes en log A, φ et i (pour une température repère) étant [illegible] φ. Les variations de chaque grandeur ne sont pas régulières car les durées des traitements ont été variées, mais on voit nettement (grâce au fait que nous avons confondu chaque position sur la courbe du croisé) que les variations de nos diverses grandeurs sont [illegible] analogues.

Ces résultats divers montrent que les principaux aspects du rabrunissement analogues pour les différentes cathodes, mais au point de vue quantitatif il y a quelques différences. Pour essayer de préciser les propriétés thermoioniques de la cathode en liaison avec ses autres propriétés nous allons donner des indications plus détaillées sur le comportement thermoionique de la cathode 4 déjà étudiée à certains points de vue dans les chapitres précédents et en nous efforçant surtout d'étudier l'effet stable de la chaleur pour chaque température, à travers les propriétés thermoioniques, nous pourrons mieux faire intervenir sur l'influence considérable de l'équipement sur les performances obtenues.

Comportement d'une cathode avant et après stabilisation

Nous avons déjà étudié pour [illegible] les variations, pour une température donnée en [illegible], de A, φ, i avant et après stabilisation [illegible] pour une température [illegible] re, les figures 13, 14 et 15 [illegible] les variations de i, log A et φ. On remarquera notamment les résultats obtenus [illegible] les figures indiquées sur [illegible] les deux



[illegible] de températures repères; des indications plus [illegible] résultant de l'examen des droites de Richardson correspondant [illegible] pour d'autres cathodes où l'on envisageait les premiers traitements; [illegible] l'émission.

[illegible] fonction de la température de traitement: c'est l'étude la plus intéressante; mais nous avons aussi envisagé, pour i, les variations avec [illegible] leurs indiqué aussi les variations avec la température de traitement; pour W,R,I et [illegible] nous n'avons pas insisté sur les variations avec la température actuelle pour un traitement donné; les résultats de cette étude n'ayant pas un gros intérêt; on remarquait [illegible] intéressant sur la variation avec la température de la résistivité du tungstène), que I varie comme T^n, n étant compris entre [illegible] et [illegible] 1,5, ces renseignements résultant de mesures effectuées dans l'intervalle 1300-2000°K, sans tenir compte d'une façon précise de l'effet des bouts. On peut aussi relier entre elles toutes [illegible] courbes traduisant les variations d'une grandeur en fonction d'une autre, [illegible] divers traitements. Nous représenterons donc seul[illegible] résultats obtenus lorsque la tempéra[illegible] la température de traite[illegible] 18 et 19 fournissent, pour plus[illegible] plus intéressantes celles [illegible] W d'autre part [illegible]

variations $\Delta\varphi$, Δ ou W apparaît, la température de traitement et la température actuelle subissent des variations, cette cependant liée par une relation. Des courbes de ce genre ont été tracées pour cette cathode 1° A, pour l'évaporation est plus favorisé par ainsi les effets de l'évaporation et de la diffusion de bas. Cette figure a été dédoublée: tandis que les figures 18 et 19 donnent des renseignements pour les premiers traitements de la cathode et pour une large zone de température les figures 18' et 19' correspondent à la cathode stabilisée. Les figures 17 et 19' permettent d'obtenir la rendement et chaut que les mêmes mesures correspondent à une longueur active de 4,5 mm pour une largeur totale de cathode de 4,3 mm. Les courbes montrent, car, pour A/T donné, après stabilisation l'émission croît puis décroît à mesure que la température de traitement augmente. La figure 18 indiquait toutefois que le traitement se maintenait jusqu'à des traitements plus élevés pour les température activités plus élevées: que, pour V donné, après stabilisation, l'émission croît puis décroît à mesure que la température de traitement augmente, la figure 19 soulignant toutefois que pour des activations assez voisines et modérées le rendement est meilleur aux basses températures et moins bon aux températures élevées pour l'état le moins activé. Toutes ces variations avec l'état d'activation restant cependant faibles.

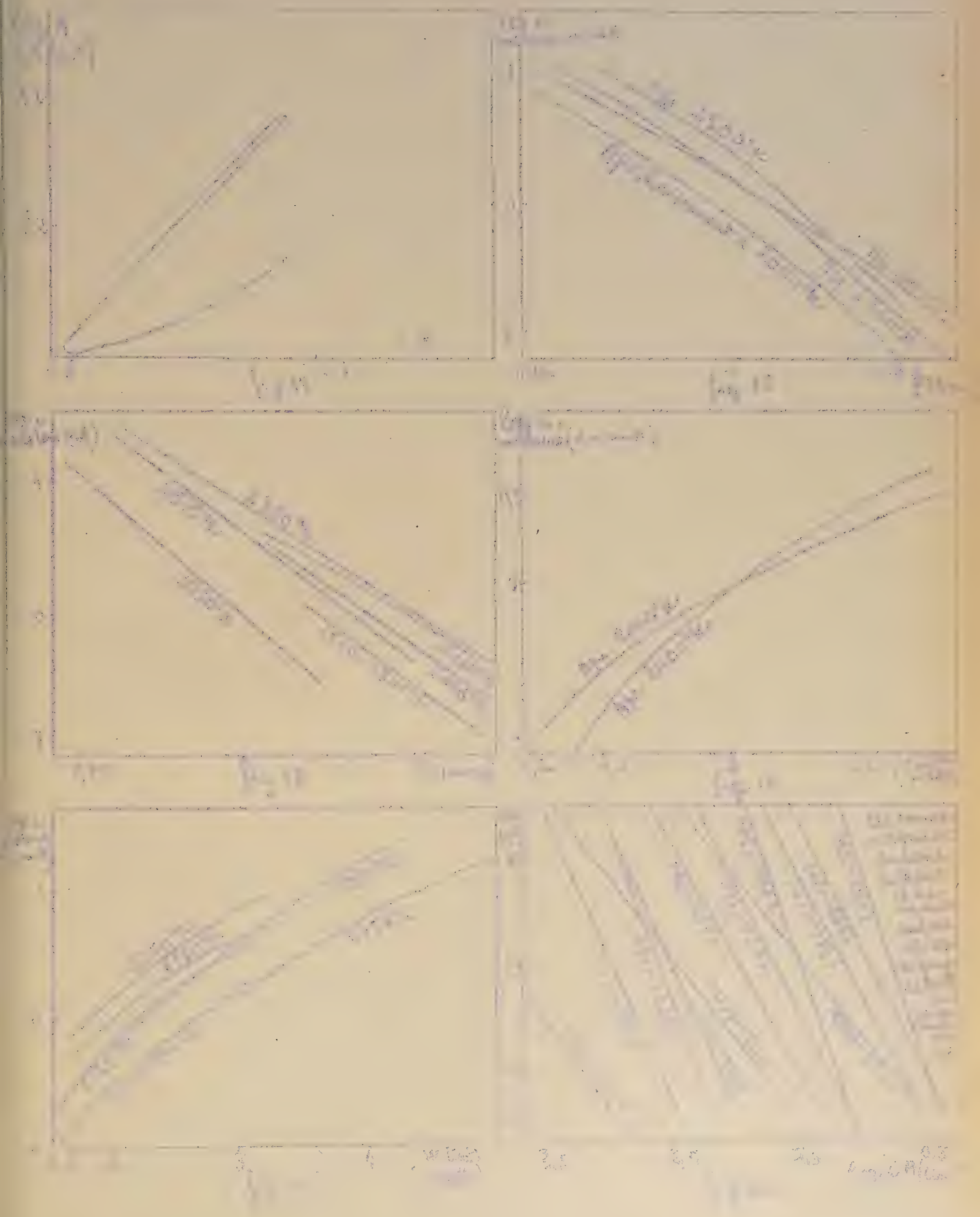
Si nous revenons maintenant aux variations de A et φ, on remarque que pour une large zone de traitement, une relation linéaire existe entre A et φ. Les deux grandeurs varient dans le même sens, de sorte qu'une augmentation de l'émission peut très bien correspondre à une augmentation de φ si l'on cherche pour quelle température l'émission est la même avec les 2 systèmes de constantes A_1, φ_1 et A_2, φ_2, on trouve:

$$T = \frac{e}{k} \cdot \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{\log A_2 - \log A_1}$$

Lorsque log A et φ varient en restant liés par une relation linéaire, cette température reste constante, c'est-à-dire qu'à des valeurs différentes de φ correspondent exactement un point fixe correspondant à une température pour laquelle l'émission est la même; au-dessus de cette température, c'est pour la plus grande valeur de A et la plus faible valeur de φ que l'émission est la plus grande.

Influence de l'épaisseur.

Une nouvelle variable importante qui influence les valeurs de l'émission est l'épaisseur. On s'en rend compte en faisant, pour une température et un traitement identiques, des mesures obtenues avec des couches de thorine d'épaisseurs différentes. Nous avons ainsi été amenés à noter sur un graphique les émissions (de saturation) obtenues pour diverses épaisseurs de couches traitements en fonction de l'épaisseur [illegible] bien au voisinage d'une courbe [illegible]



[illegible]

[illegible]

diminue quand l'épaisseur augmente; pour un traitement donné, [illegible]

[illegible]

d'autant plus accusé que l'épaisseur est plus grande, de sorte que la réduction sera plus importante pour un dépôt plus épais. Ceci sera d'autant plus accusé que la température de traitement sera plus élevée; comme d'autre part une réduction trop importante n'augmente plus l'émission, on conçoit que l'influence de l'épaisseur se fasse moins sentir pour les traitements poussés.

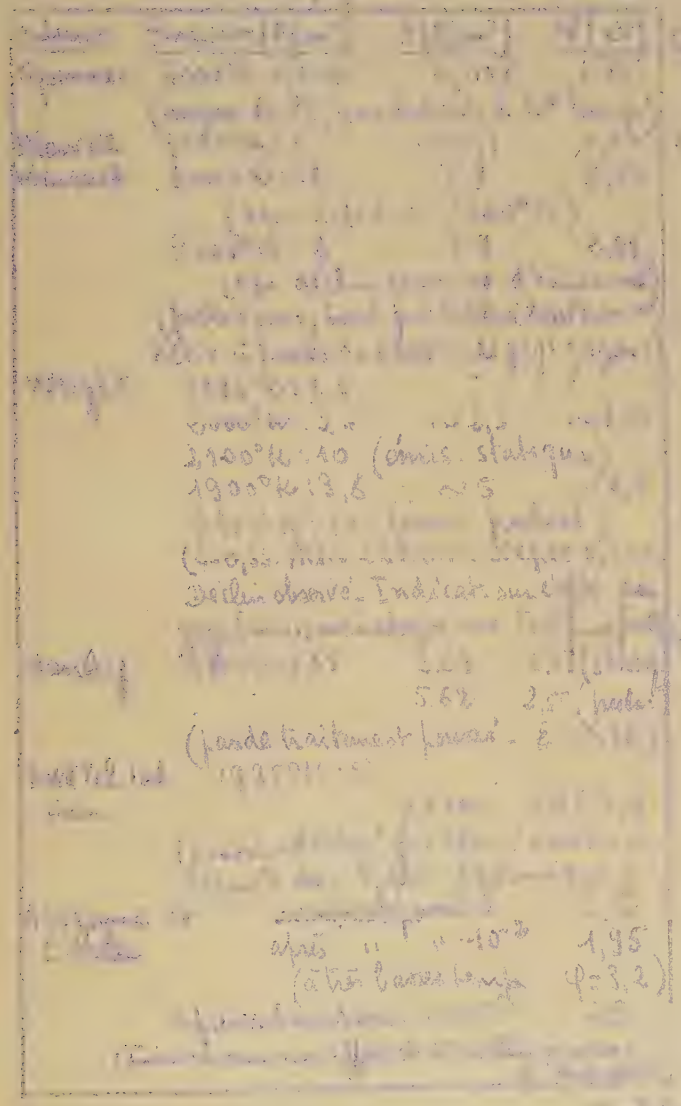
Il convient de souligner que nos résultats sur l'influence de l'épaisseur ne sont vrais que pour un support (de [illegible]

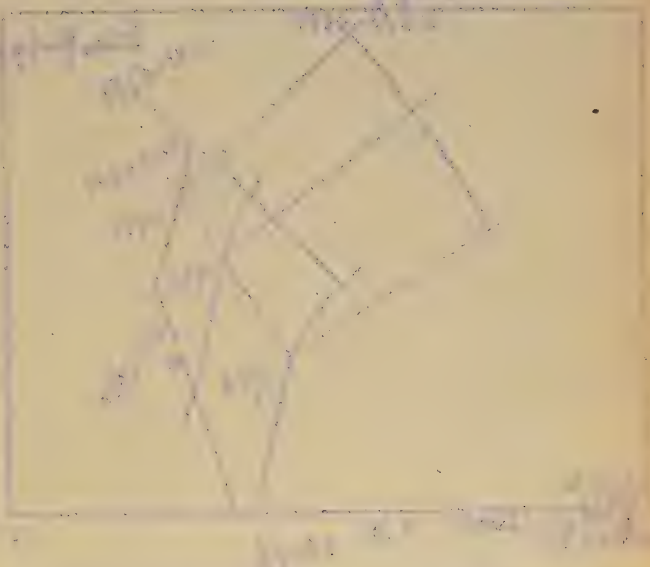
[illegible]

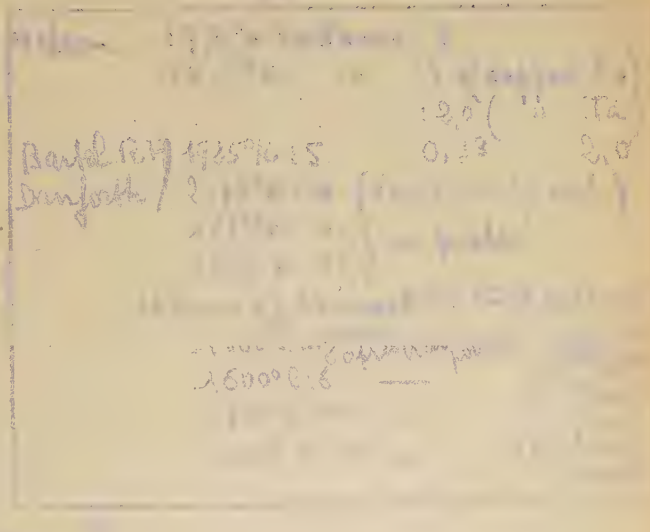
tre; ce qui importe essentiellement c'est en effet le [illegible] entre la surface de contact support-thorine, où a lieu la [illegible]tion, et le volume de thorine. Soit r le rayon du [illegible] drique et raisonnons sur l'unité de longueur de [illegible] face s du support est égale à 2 [illegible] couche de thorine, [illegible] le volume de [illegible]

[illegible] Nous envisagerons ce mécanisme [illegible] insistons pour le moment sur le fait qu'il ne [illegible] la thorine de son support: nous n'étudions pas les [illegible] tés de la thorine, mais les propriétés de couches de thorine sur le tungstène.

Nous allons maintenant comparer nos résultats à ceux qui ont été [illegible] tous ces résultats présentent un intérêt fort réduit et nous ne ferons pas de commentaires particuliers sur les diverses indications déjà fournies. Les influences fondamentales que nous avons signalées ont été à peine entrevues; les traitements effec- [illegible] ont pensé chacun avoir mesuré l'émission de la thorine; ils n'ont mesuré qu'une émission de la thorine dans certaines conditions. Il ne faut pas s'étonner alors que les résultats indiqués [illegible] concerne A et φ. Le tableau 2 résume ces résultats, en signa- [illegible] tion des variables; la nature de la thorine utilisée et la méthode de préparation ne sauraient expliquer des divergences importantes; le degré de régularité de la surface influe bien sur la valeur de A, mais dans une mesure infime vis-à-vis des autres causes de variation de A; il est d'ailleurs parfaitement illusoire de donner pour A deux et à plus forte raison trois chiffres significatifs. Les anciens travaux de Heinreich, Wright, Fan ont cependant eu le mérite de préciser l'ordre de grandeur de l'é- [illegible] trent bien dans le cadre de notre étude plus détaillée. Les cathodes préparées à partir de poudres par compression et frittage peuvent donner des résultats assez différents des nôtres en raison de la densité beaucoup plus grande de la cathode. Les travaux plus récents n'ont pas complété les anciens d'une façon bien sensible (4) références nouvelles seulement, cf. aussi notre introduction générale), le travail le plus intéressant étant toutefois celui de Arizumi et Saski.







Il ne faut pas perdre de vue que la température adoptée pour exprimer tous nos résultats est celle du support. On peut se [illegible] pour [illegible] la température de la surface externe de la thorine est pourtant [illegible] s'écarter nettement de la température du support. [illegible] les variations avec l'épaisseur [illegible] ; il ne semble pas, tout au plus [illegible]. D'autre part les variations de l'émission avec les traitements ne seraient-elles pas une illusion, comme les variations corrélatives d'émissivité, provenant de ce que, pour une même température du support, la température de la surface externe varierait ? Il n'en est rien et il est instructif d'examiner les [illegible] avec les traitements pour une même température de brillance de la thorine: si l'on admet que l'émissivité vraie de la thorine ne varie pas, la température externe de la cathode restera alors la même. Quelques résultats sont indiqués sur les figures [illegible] pour la cathode [illegible] sistent et restent analogues.

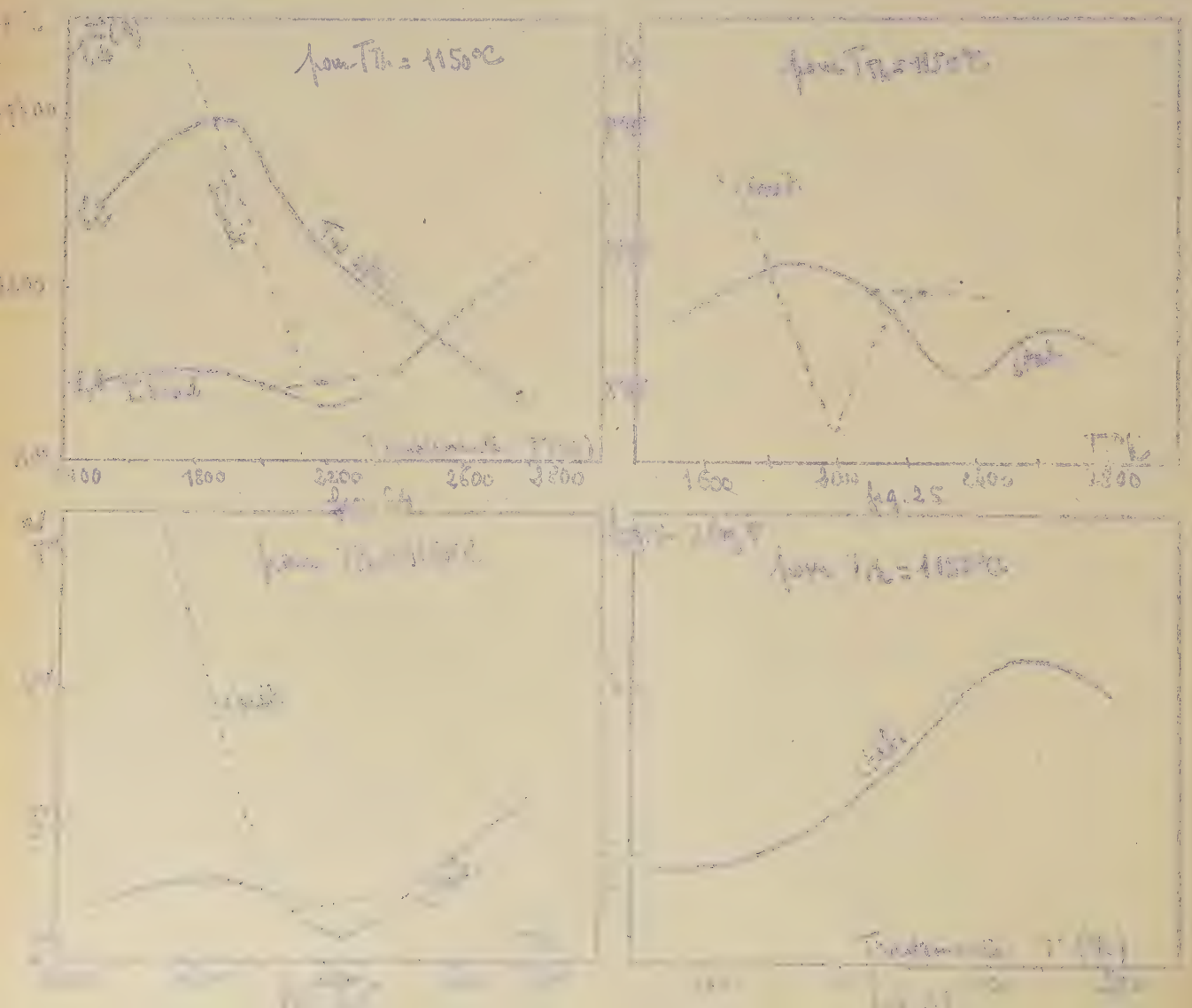


fig. 25

[illegible]

[illegible] qu'une importance pratique, comme le "sparking", les effets "[illegible]" et "[illegible]" et plus généralement le [illegible] sur très fortes tensions [illegible], par contre les propriétés [illegible] en régime d'impulsions et l'influence des gaz [illegible] intérêt théorique.

Solution en régime pulsé

Les études en régime pulsé ont conduit dans le [illegible] à [illegible] à des résultats intéressants [illegible]. Nous avons opéré sous un [illegible] réalisé à partir de "[illegible]" d'une installation de radar; nous avons ainsi obtenu des [illegible] triangulaires et rectangulaires à volonté, l'amplitude de la [illegible] pulsée pouvant atteindre 7000 volts et la puissance de [illegible] dépassant largement 10 kilowatts (sous [illegible] avec [illegible] beaucoup plus puissant, réalisé à partir d'un "[illegible]" de radar). La fréquence des pulses était de l'[illegible] de [illegible] cycles par seconde et leur durée de l'ordre d'une [illegible] de microsecondes. Les pulses rectangulaires sont intéressants pour suivre la "réponse" de la [illegible] à une brusque variation de tension; les pulses triangulaires ont l'avantage de [illegible] l'observation de la caractéristique "instantanée" sur [illegible] d'un [illegible] cathodique. Les [illegible] d'amplitude du courant et de la tension ont pu être effectuées dans une [illegible] large [illegible] dont les amplificateurs largement réglables avaient été préalablement étalonnés.

[illegible] en régime d'impulsions ont déjà été effectuées pour la [illegible] par plusieurs [illegible]. L'apport n'est d'ailleurs pas réalisé sur le point de [illegible] est le même [illegible] et en régime pulsé, nous n'avons pas quant à nous [illegible] de différence notable. Il serait intéressant de faire varier la fréquence des pulses, mais nous pensons que dans tous les cas les résultats seront sensiblement les mêmes qu'en régime statique, c'est-à-dire qu'il ne se produit pas d'évolutions à constante de temps de l'ordre de la microseconde. Ce résultat s'explique si l'on se rappelle que les résultats sur les [illegible] obtenus pour les méthodes à [illegible] ont été interprétés par l'existence d'impuretés [illegible] volontairement dans le support) formant à l'interface des composés presque isolants. [illegible] che interfaciale particulière, indépendamment de ce que [illegible] tient normalement au contact d'un métal et d'un semi-conducteur.

L'intérêt du régime pulsé réside [illegible] que l'on peut faire des mesures jusqu'[illegible] élevées sans produire d'échauffement [illegible] il ne faut pas perdre de vue qu'aux te[illegible] thode évolue très vite, et cela pour[illegible]

férences. La méthode des impulsions est égal[illegible] du fait qu'elle permet de faire des mesures [illegible] qu'un courant moyen très faible à travers la [illegible] gerons au chapitre suivant, et dont la constante de [illegible] descend jamais au-dessous de quelques dixièmes de [illegible]

Influence des gaz.

[illegible] action chimique entre le gaz et la cathode, mais divers autres [illegible] Wright a déjà étudié sommairement les effets de l'oxygène et de [illegible] ci étaient relativement résistantes

Nous avons fait des essais très limités en ne considé- [illegible] expliquent par une action chimique. L'étude était effectuée soit en réalisant un poupage imparfait du tube (celui-ci n'étant pas [illegible] libérer du gaz à volonté, celui-ci étant ensuite absorbé par le [illegible] grandeurs électriques relatives au filament qui pour une tempé- [illegible] pressions de l'ordre du millième de millimètre de mercure; il [illegible] mosphérique, mais, dès que le vide n'est plus assez poussé, le fil de tungstène ne résiste pas à l'air et casse; tout au plus [illegible] rications dûes à l'air étaient extrêmement lentes.

Un premier aspect des phénomènes s'observe lorsque, la [illegible] on applique une forte tension anodique. La cathode commence à débiter un courant important, tandis que l'anode devient rouge et se met à libérer du gaz. le courant croît alors lentement en raison de l'ionisation du gaz, puis, de façon assez brusque, [illegible] tombe à une valeur très faible. La cathode a donc été empoi- [illegible] te alors progressivement et finit par prendre une valeur très

[illegible]

[illegible]

que l'empoisonnement est d'autant plus important et plus [illegible] que la température est plus basse; c'est le contraire qui est vrai, mais plus la température augmente, plus les effets [illegible] aux effets de désactivation dûs à l'oxygène. On constate [illegible] pas vouloir en déduire une droite de Richardson, dont la pente serait relativement grande; un tel effet pourrait expliquer [illegible] fets modérés de la présence de traces de gaz; plus généralement [illegible] raient expliquer les grandes valeurs de [illegible] se température, ce qui montre bien que la dés[illegible] lors lente; d'ailleurs une fois la réacti[illegible] température on retrouvera pour chacune de[illegible] sensiblement les valeurs obtenues avant [illegible] le gaz n'était pas disparu: si donc [illegible] on a obtenu des émissions relati[illegible] ture c'est que la réactivation n'avait pas [illegible] avons toutefois obtenu une réactivation plus complète [illegible] température après évacuation du gaz.

Une expérience intéressante sur les [illegible] est la suivante. Nous utilisons comme cathode [illegible] tungstène recouvert sur une moitié seulement de [illegible] nodes permettant de recueillir l'une le courant émis par la partie non recouverte et l'autre le courant émis par la partie recouverte de thorine. La cathode étant portée à une temp[illegible] fonctionnement assez élevée on applique une forte tens[illegible] nodique: malgré la production de gaz dans le tube l'émission se [illegible] ge et la haute tension: lorsqu'on les rétablit, l'émission re- [illegible] de thorine est d'ailleurs appréciable). Si au contraire on coupe [illegible] conde augmente jusqu'à son ancienne valeur. Le résultat obtenu [illegible] se comprend aisément ; l'autre traduit une diminution du gaz pour la thorine maintenue à haute température. L'oxydation ne pouvant intervenir ensuite à cette température le gaz [illegible] fet du passage du courant; d'autre part le fait que la partie [illegible] nudée émette bien indique que du thorium a pu diffuser sur cette partie sans que la cathode de tungstène thorié ainsi obtenue [illegible] n'y a plus de gaz, celui-ci ayant été absorbé; lorsque le courant anodique est rétabli, l'apparition de gaz produit la désactivation du tungstène thorié. Il est remarquable que la thorine puisse rester bien activée même à température relativement élevée en pres[illegible] mais il faut pour cela que la tension anodique soit [illegible] le maintien de l'activation étant essentiellement lié au passage du courant.

Références

(1) [illegible] Trans. Am. Electr. [illegible], 1914, [illegible].
(2) [illegible] Journ. Appl. Phys., [illegible], 1950, [illegible].
(3) [illegible] Hull, J.V. Darbin et [illegible] Langmuir, Proc. of the Inst. of Radio Eng. [illegible], 1930.
(4) [illegible] Laby et [illegible], Proceed. of the Phys. Soc., [illegible], 1949, [illegible]
[illegible] Wright, Proceed. of the Phys. Soc., [illegible], 1949, [illegible]
[illegible] Wehnelt, Journ. Frankl. Inst., [illegible], [illegible]
[illegible] Langmuir et [illegible] Nottingham, Phys. Rev., [illegible], 1933, [illegible]
[illegible] Lotterman et [illegible] Harding, Phys. Rev., [illegible], 1932, [illegible]
(5) [illegible] Dresse, Proc. I.E.E., [illegible], 1941, [illegible]
[illegible] Knight et [illegible], J. Inst. Elect. Eng., [illegible], 1946, [illegible]
[illegible] Ambrosen, Bull. Inst. Sci. [illegible], [illegible], 1944, [illegible]
[illegible] Coomes, J. Appl. Phys., [illegible], 1944, [illegible].
[illegible] Villiers, [illegible] Inst. Elect. Eng., [illegible], 1943, [illegible]
[illegible] Frankl, Phys. Rev., 47, 1944, [illegible].
[illegible] Eisenstein, J. Applied Phys., [illegible], 1946, [illegible]
Phys. Rev., [illegible] 1947, [illegible] 72, 1947, [illegible].
[illegible] Ziegler et A. Eisenstein, J. Appl. Phys., [illegible] 1946 [illegible]
[illegible] Eisenstein, J. Frankl. Inst., 241, 1946, [illegible]
1946, [illegible] Phys. Rev., 70, 1946, 33.
[illegible] Wiedl, Bull. Am. Phys. Soc., 21, 1946, 2.
[illegible] Wright, Proc. Roy. Soc., [illegible], 1947, [illegible]
A. Eisenstein, J. Appl. Phys., 22, 1951, 138-148.
Ch. Biguenet, Le Vide, 4, 1949, 661-668.

CHAPITRE VIII

EVOLUTION AU COURS DU TEMPS AVEC ET SANS EXTRACTION DE COURANT

[illegible] cette évolution [illegible] de température [illegible] que le résultat final de cette évolution; [illegible] étudierons [illegible] cette évolution [illegible] d'autres évolu[illegible] lors, qu'un courant thermionique traverse [illegible] peut en effet d'une part provoquer [illegible]

d'où résulteront [illegible] d'autant [illegible] en- traîner des variations [illegible]

[illegible]

est appliquée a souvent été invoquée pour expliquer [illegible] tions obtenues pour les cathodes à oxydes [illegible] vons évité le plus possible la présence de gaz et d'autre [illegible] [illegible] lutions sans faire intervenir cet effet.

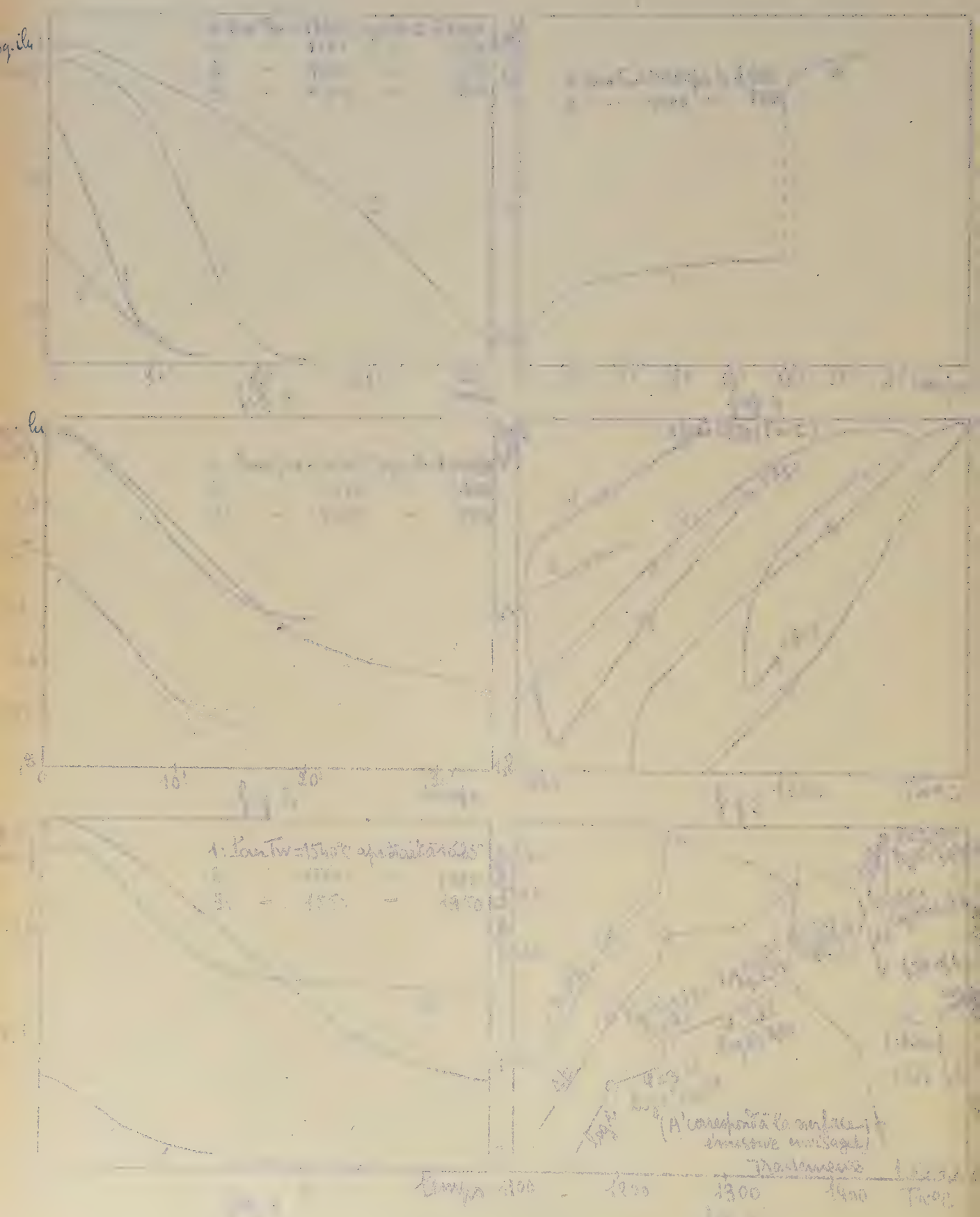
Les diverses causes se manifestent simultanément [illegible] l'évolution décelée par exemple par des procédés thermioniques n'est qu'une résultante. On conçoit dans ces conditions que les variations observées puissent être extrêmement variées et incohérentes au premier abord. Il convient pour bien préciser chaque influence de séparer les divers effets; il faut pour cela se placer dans des conditions où certaines influences sont négligeables. Par exemple pour séparer les effets purement ther[illegible] ser celui-ci éventuellement que le temps strictement nécessaire à une mesure thermionique par exemple; l'effet du passage du courant sera faible et d'ailleurs dans la plupart des cas détruit au bout d'un temps très court, on peut aussi appliquer une tension anodique pulsée. Pour éviter l'évolution purement thermique de la cathode il suffit de se placer à une température assez basse, pour laquelle cette évolution est lente; l'influence de l'épaisseur sur cette évolution peut aussi être utilisée. Enfin on évitera les effets de température produits par le pas- [illegible] thermionique est faible (état de faible activation ou température assez basse). [illegible] les évolutions à [illegible] préférable d'opérer aux températures assez basses [illegible] basses températures [illegible] qui permet [illegible] nos mesures seront faites [illegible] à des températures plus basses que précédemment.

(1) un [illegible] [illegible] des ordinaires [illegible] température [illegible] [illegible] et [illegible] (2) La première [illegible] d'une modification [illegible] plusieurs [illegible]

[illegible] considérée comme secondaire. Elle [illegible] en réalité fondamentale, nous avons pu par le [illegible] les variations simultanées de plusieurs propriétés, résultant de la [illegible], de la diffusion et de l'évaporation du charbon [illegible].

Cette utilisation nous permettra de [illegible] les [illegible] ou [illegible] au cours du temps de l'émission thermoionique dans la zone de saturation pour différentes valeurs [illegible] thermoionique. Les figures 1 à 4 donnent quelques résultats [illegible] temps avec une cathode dont le dépôt de baryte était très [illegible]; les [illegible] sont alors relativement très [illegible] [illegible] au moins [illegible]. Les figures 1, 2 et 3 montrent les courbes de décroissance du courant après son [illegible] lorsque la température de la cathode, nous suppose [illegible] de plus [illegible] que les valeurs initiales du courant dépendent de la température de traitement préliminaire et de la température actuelle, mais après [illegible], pour une température donnée on stabilise complètement à une valeur qui ne dépend que de la température considérée. Nous avons vérifié ce résultat [illegible] des modifications de températures extrêmement variées; sur la figure 4 on a représenté les [illegible] de température; on observe alors une croissance du courant [illegible] qu'à la valeur extrême correspondant à la température actuelle. Les courbes ont été décrites [illegible] de régler la température de la cathode, dans des conditions au cours de l'évolution [illegible] la température de la cathode varie: les courbes ne sont pas strictement décrites à température constante. Cela provient de ce que, pour une température donnée, I, R et W varient comme on le sait avec l'état de la cathode; en accord avec les résultats qui ont été indiqués à ce sujet, on trouve, au cours de la décroissance du courant que la température [illegible] de quelques dixièmes de degré, tendit [illegible] la température de brillance de la [illegible] varie [illegible] (ce qui traduit le fait que son [illegible]). [illegible] à température constante: il faut seulement considérer que si la température avait été constante, la variation du courant eût été encore plus grande. On aurait pu également suivre l'évolution à partir de la descente des premiers palliers [illegible] décroissante, mais les variations du courant thermoionique, qui sont plus importantes, conduisent à une étude plus précise (mais il ne faut faire passer de courant [illegible] limiter ses effets: souvent le [illegible] fet donné lieu à une croissance de celui-ci, [illegible] de chaque évolution, où la désactivation thermique [illegible] à une diminution de la température est encore [illegible].

En ce qui concerne [illegible] ce, quelques remarques s'imposent [illegible]



1: Pour Tw = 1540°C après traité à 1625
(A' correspond à la surface émissive envisagée)
Traitements
Temps 1100 1200 1300 1400 Tw°C

[illegible] Tant d'abord la durée de la décroissance initiale, [illegible] au traitement donné, quand la température augmente: on [illegible] que les cathodes se forment plus rapidement à haute température et d'ailleurs l'amplitude de l'émission est moindre. D'autre part, pour une température actuelle donnée, le [illegible] de la décroissance augmente avec la température de traitement; ce résultat est naturel mais on aurait pu s'attendre à ce que cette vitesse reste nulle pour un adoucissement que la décroissance fut d'autant plus rapide qu'elle est moins avancée, on trouverait en effet que ce sont les dernières traces de l'activation qui sont les plus lentes à disparaître et qui par suite commandent la marche de l'ensemble du phénomène. Mais en fait les courbes montrent que cette hypothèse n'est pas tout à fait exacte. La décroissance est en effet très lente, mais elle s'accélère avant de ralentir lentement et il est curieux de constater que la décroissance au début est d'autant plus lente que la température de traitement a été plus élevée. Nous pensons que ce résultat s'explique par la diffusion du thorium: la désactivation est en effet dûe à l'évaporation du thorium libre qui n'est pas suffisamment remplacé par la production de thorium. Cette évaporation se fait par la partie externe du revêtement qui seule émettrait thermioniquement dans les conditions. L'émission se maintiendra relativement élevée et abondante la partie externe du revêtement. Mais que [illegible] une intense évaporation de thorium, sera rétablie par le diffusion du thorium sous-jacent. Ajoutons que quand la température de traitement devient très basse, la durée de la décroissance redevient relativement grande (courbe 0 de la figure 1) et s'explique tient compte de sa faible amplitude. Pour une température de traitement donnée, cette amplitude diminue quand la température augmente. Pour une température donnée elle augmente avec la température de traitement.

Des observations analogues ont été effectuées par [illegible] pour des cathodes traitées. Il a toutefois trouvé que, lorsque la température de traitement était assez faible, on observait d'abord une petite augmentation du courant avant la décroissance. C'est là un effet de la diffusion dont l'influence se fait alors sentir dès le début de la décroissance et l'on reçoit très bien que pour une cathode peu activée la partie externe du revêtement puisse s'enrichir en thorium par diffusion. Mais les différences entre les résultats de Fan et les [illegible] s'expliquent par la différence de structure des cathodes: en particulier les cathodes de Fan [illegible] que les nôtres et par suite la [illegible]. On s'explique alors [illegible] effets de la diffusion [illegible] des traitements [illegible] ments n'ont cond[illegible] rium libre dans [illegible] jours assez faibles [illegible] tions incomplètes.

difié. Certaines de nos courbes sont aussi légèrement incertaines au début, mais pour nous elles correspondent plutôt à des traitements un peu rétrogrades, c'est qu'alors la quantité de thorium produite par le traitement et correspondant de surface totale est plus grande.

Les expériences qui précèdent permettent d'être conservées d'une façon satisfaisante correspondant aux interprétations quantitatives, en faisant intervenir le nombre d'atomes de thorium par unité de volume sous la partie externe du revêtement. On peut par exemple écrire:

$$\frac{dn}{dt} = D g - E n,$$

n étant ce nombre d'atomes de thorium, g le gradient de n à travers l'épaisseur du revêtement, D la constante de diffusion et E la constante d'évaporation. D et E s'écrivent:

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{E_d}{RT}\right] \quad , \quad E = E_0 \exp\left[-\frac{E_e}{RT}\right] .$$

On obtient alors la variation de n en fonction du temps et de la température. La formule s'appliquant au cas de la présentation de thorium est inapplicable, cette formule est trop compliquée. Si l'on envisage une évolution à température constante, le terme de diffusion ne modifiera essentiellement au début, mais il n'y aura plus à tenir compte que du terme d'évaporation. On obtient pour cette dernière phase l'expression

$$\frac{dn}{dt} = -E n.$$

Les courbes de variation de i à température constante permettent alors d'obtenir des valeurs de n et E à condition de connaître la relation entre i et n. Les e avant obtenu des valeurs de chaleurs latentes de diffusion et d'évaporation du thorium de nos cathodes (courbes en pensant que ing i est proportionnel à n (simplifie leur mélange avec les cathodes thoriées et en ne considérant que les atomes adsorbés à la surface de la cathode); bien qu'il ait obtenu ainsi des résultats cohérents, nous ne pensons pas que, pour nos cathodes tout au moins, une telle expression doive être retenue. Il eut d'ailleurs été nécessaire de faire intervenir les variations de la concentration et du recouvrement en thorium libre; même en admettant la simplification initiale ne faisant intervenir qu'une seule grandeur n, i n'est pas une fonction simple de n. Ni l'expression de Fro, ni une expression qui serait une puissance de n ne conviennent pour expliquer nos résultats. Il faut faire intervenir une combinaison des deux expressions; ce résultat se conçoit aisément si l'on se reporte à la formule de Richardson. Il faut faire intervenir lors de la désactivation des variations de A et φ; les diverses théories de l'émission thermionique posent des hypothèses sur les variations de A et φ avec n. Dans ces conditions, on voit que ces variations de i en fonction de n ne permettent pas seulement de déterminer des chaleurs latentes, mais encore de préciser la théorie de l'é-

[illegible]

[illegible] longé du fil [illegible] dans la partie médiane du fil. On peut aussi repérer la quantité de thorium déposée sur le fil par des mesures [illegible]

[illegible] ment, augmentait avec la [illegible] de traitement, et cela peut s'interpréter par une diminution du recouvrement. Mais toutes ces remarques sur l'évolution du film [illegible] sauraient [illegible] cathodes à oxydes [illegible] le film superficiel [illegible] sait même pas s'il existe; ce qui est clair [illegible] sion a son origine dans la zone externe de [illegible] peut évaporer une grande quantité d'atomes [illegible] cation appré[illegible] des conditi[illegible]

A l'aide d'une électrode auxiliaire on peut mesurer récemment l'évaporation de la thorine et observer une chute d'évaporation. Par g atome 134.000 cal./g par molécule-gramme la chaleur de vaporisation de la thorine par le tungstène, calculée par Langmuir (8), est égale à 138.000 cal./g par atome-gramme. L'évaporation de la thorine pure sans dissolve en liaison avec la vie de la cathode (9); on peut en déduire la pression de vapeur de la thorine en fonction de la température. L'influence de la densité de l'émission sur la vie des cathodes est un problème important pour la pratique (10); dans le cas de la thorine, cependant rien ne s'oppose à ce que cette densité ait, en général le passage du courant ne semble pas modifier sensiblement la vie de la cathode, ce qui paraît indiquer que l'électrolyse (et particulièrement celle qui correspondrait au déplacement des ions oxygène) est faible.

Les variations d'émission à très grande constante de temps observées au cours de la vie de la cathode représentent un autre aspect de l'évolution thermique de la cathode. Pour les cathodes à oxyde [illegible] on observe un [illegible] de l'émission qui finalement [illegible] pour le revêtement soit évaporé. Ce déclin [illegible] à la fermeture progressive des pores du revêtement [illegible] rendit compte qu'il était essentiellement dû à une évaporation préférentielle de l'oxyde de baryum, dans le cas de cathodes formées d'un mélange d'oxydes. Dans ces conditions on peut voir que pour la thorine le déclin sera moins important et c'est bien ce que l'expérience nous a montré. Nous avons fait débiter plusieurs cathodes [illegible] à servir de modèle [illegible] Dès que l'émission [illegible] ramené à sa valeur primitive après un traitement à température supérieure. Le déclin [illegible] rium et d'oxygène, les traces de gaz présentes dans le tube jouant un rôle, mais il y a aussi un déclin dû au passage du courant. L'émission diminue très rapidement seulement lorsque la [illegible] naires cette exaltation intervient certainement aussi d'autant plus qu'aux températures de fonctionnement, il n'y a pas alors d'activation thermique, de sorte que, mis à part l'effet du passage du courant la cathode ne peut que se désactiver. Pour ces cathodes divers auteurs ont mesuré les variations de A et φ au cours du déclin (11); les résultats sont assez contradictoires, mais il semble toutefois qu'il faut admettre une augmentation de A et φ, une relation linéaire entre log A et φ restant vérifiée. Une telle relation rappelle celle que nous avons trouvée pour divers états d'activation de la thorine et traduit une é[illegible] différente de celles que [illegible] évolutions rapides.

[illegible]

[illegible] de la cathode, [illegible] zone externe de la cathode, [illegible]

[illegible] résultats sont schématisés sur la figure 5.

II- INFLUENCE DU PASSAGE DU COURANT.

Les effets du passage du courant [illegible] que dans la mesure où les cathodes sont des [illegible] courant thermionique. Nous étudierons [illegible] tenus sur une cathode non encore activée et [illegible] activée.

Activation par le passage du courant.

[illegible] sont connus depuis long[illegible] res (14), mais ces effets [illegible] des effets purement thermiques [illegible] tait essentiellement de la [illegible] duction due au support ou par [illegible] les autres l'éle[illegible] Plus tard on a [illegible] port et du revêtement, [illegible]

[illegible]

[illegible] avec ou sans passage de courant (le courant que l'on a fait passer [illegible] dant à la température de traitement; il est commode d'opérer sur les courants de saturation qui permettent de suivre les variations de l'[illegible] divers points [illegible] pour que les [illegible] [illegible] fondues ce qui [illegible] Au voisinage [illegible] diqué la valeur de φ correspondante, ce qui définit complètement les droites de [illegible] activation étaient limitées par le fait qu'il s'agit de courants thermioniques; en [illegible] faibles activations ces courants étaient nécessairement faibles et ne peuvent par suite avoir un effet important.

[illegible] basses: au début elle est à la fois dûe au traitement et à l'extraction du courant, une augmentation de température produisant une augmentation [illegible] Lorsque le traitement a été effectué [illegible] passage du courant. Lorsque la température de traitement augmente l'effet [illegible] passage du courant devient plus important (il est vrai que ce courant est [illegible] ment est effectué à une température nettement supérieure. Il faut en conclure que le passage du courant n'a pas produit un effet irréversible, mais seulement, dans une certaine mesure, une séparation provisoire de certains atomes ou ions; l'activation s'explique en effet par l'électrolyse de la thorine qui a décomposé

en sera brillant. La conductivité étant partiellement ionique, il n'est nécessaire que d'envisager le déplacement des ions ; en général le courant ionique est essentiellement transporté par l'une des catégories d'ions, on peut par exemple faire intervenir le déplacement des ions oxygène qui sont vers la surface où ils deviennent des atomes de thorium qui diffusent dans l'épaisseur du revêtement ; il en résultera la conservation du nombre correspondant d'atomes d'oxygène, le cathode devant rester neutre. Le résultat serait le même si l'on avait envisagé le déplacement des ions oxygène. On conclut que la présence d'atomes libres rendant la théorie semi-conductrice améliore son émission si il peut y avoir mises dans la fourrure des atomes libres à la fois de thorium et d'oxygène. La théorie étant un semi-conducteur des types I et II à la fois. On s'explique qu'une telle activation disparaisse vers d'autres traitement thermiques qui, facilitant la diffusion, provoque la recombinaison des atomes de thorium et d'oxygène, c'est-à-dire les ramène à l'état d'ions. Un effet irréversible pourra être obtenu dans la mesure où certains atomes d'oxygène, qui apparaissent dans la zone externe de la cathode, s'évaporent ; un départ d'oxygène a été remarqué par de nombreux expérimentateurs dans le cas des cathodes à oxydes ordinaires et on s'explique ainsi que des activations intéressantes et durables aient été alors obtenues par le passage du courant, dans le cas de la théorie la quantité d'oxygène est peu nombreuse et par suite on ne pourra obtenir de bonne activation par le seul passage du courant, ce résultat provient de ce que la conductivité ionique est faible et de ce que l'oxygène reste enfermé, tout au moins tant que la température n'est pas très élevée, après un traitement thermique il n'y a donc plus d'atomes d'oxygène et la théorie ne peut être qu'un semi-conducteur du type I. La conductivité ionique est dans ce cas meilleure par l'intermédiaire des défauts du réseau, qui sont vraisemblablement pour la théorie des vacances d'ions, ou encore des trémates qui se déplacent. Il y a d'ailleurs le même embarras de vocabulaire pour chaque sorte d'ions (en supposant qu'il n'y a pas d'ions interticiels) si l'on ne tient pas compte des vacances d'atomes d'oxygène transformées en vacances d'ions par suite de l'excitation des électrons correspondants, mais leur nombre n'est pas la même.

Les variations de A et φ sont intéressantes à suivre. Au début A et φ sont élevés puis ils diminuent à mesure que l'activation augmente, toutefois A semble bientôt se stabiliser puis continuer tandis que φ diminue encore. Il apparaît les résultats des deux dernières mesures, on voit que faisant suite à une activation par passage du courant (les résultats relatifs à φ le passage du courant s'accompagne d'une diminution de φ et aussi de A) ; l'activation par passage du courant produit une activation de φ l'activation thermique dans cette zone une activation de φ aussi de A, tout au moins au début. Il y a donc une analogie entre les deux effets, et il semble que la théorie satisfait par passage du courant peut conserver une activation.

tention d'oxygène dans la p[illegible] l'
action du passage du cour[illegible]
er une désactivation ou [illegible]
oir l'activation; mais précisément on consta[illegible]
activation se manifeste surtout quand le tr[illegible]
pondant avec passage du courant a lieu à une [illegible]

l'apparition d'atomes d'oxygène (pouvant provenir du [illegible]
de thorium) dans la partie externe du revêtement, qu[illegible]
à diminuer dans cette zone la quantité de thorium libre qu[illegible]
commande l'émission; à plus haute température le thorium qu[illegible]
est obtenu au voisinage du support diffuse très vite vers la
partie externe, ce qui explique que malgré la production d'o-
xygène on observe une augmentation du courant; cette augmenta-
tion est limitée du fait de la recombinaison, galement rapide
dans ces conditions, du thorium et de l'oxygène. On pourrait
émission par l'intermédiaire des atomes adsorbés.

La présence d'oxygène ne semble pas intervenir davan-
[illegible] peut facilement rendre compte. En ce qui concerne I, R et W on
[illegible]
en raison de l'activation progressive, puis une décroissance
lorsque les effets de la cristallisation deviennent prépondé
[illegible] thermique, une augmentation de I, R et W. On ne pou-
vait toutefois conclure nettement dans la zone où la cristalli-
sation est prépondérante. Si l'on considère les variations de
l'émissivité spectrale dans le rouge, l'effet de la cristalli-
sation rend difficile l'interprétation des résultats peu co-
hérents obtenus; on trouve pour les températures assez basses
que l'émissivité augmente avec l'activation; pour les tempéra-
[illegible]
que nettement par les mesures thermioniques de l'effet thermi-
que. L'émissivité optique semble varier en sens inverse de l'
[illegible]

Ces indications vont être complétées par les résul-
[illegible] tenus avec une nouvelle cathode comprenant un revête-
[illegible] de thorine 2, pour laquelle les tout premiers trai-
[illegible] seront pas précisés en détail tandis que l'on envi-
[illegible] des traitements un peu plus poussés, et même très pous-
[illegible]. Le tableau 1 indique les traitements successifs subis par
[illegible] cathode et la figure 7 indique les droites de Richardson
[illegible] ont été obtenues à la suite de chaque traitement, on a
[illegible] considéré les courants obtenus à des températures re-

ques; mais il semble de noter que ces basses températures étant déterminées avec moins de précision que les autres, il pourrait ne permettant pas de les mesurer directement, ce qui fait que par exemple les droites de Richardson sont moins bien déterminées dans cette zone. On a noté également sur le tableau I les diverses valeurs obtenues pour A et φ ainsi que les valeurs de log I, I, S, V et dT pour une température centrale de 2473° Kelvin; il est intéressant de comparer les évolutions de ces diverses grandeurs.

Si nous examinons d'abord les résultats obtenus sur les traitements non poussés nous y voyons qu'une importante activation se produit, et l'activation progresse jusqu'à des températures très élevées où nous voyons que la plus grande partie de l'activation a déjà obtenue lorsqu'on arrive à 2473°K. Il existe cependant entre les résultats obtenus pour un même traitement avec et sans variation du courant qui était conservée pour les traitements suivants. L'activation est plus grande lorsqu'on a réalisé le traitement avec passage du courant (traitements n° 7, 8 à 10, 13 à 24); un traitement uniquement thermique ne détruit pas toutefois complètement les effets d'un traitement accompagné du passage du courant. Il ne le détruit même plus lorsque ce dernier traitement a été effectué à une température suffisante (13 à 16). Il faut conclure de ce résultat que l'oxygène libre s'échappe alors, rendant l'évolution irréversible, et l'on s'explique très bien qu'à une haute température le départ de l'oxygène est plus facile qu'à basse température. Mais l'activation par le passage du courant finit par devenir aussitôt négligeable (20 et 21), soit s'expliquer par un courant ionique plus réduit ou par un effet intéressant de l'agitation thermique. Il est vrai aussi que l'on ne peut plus augmenter le courant thermionique et les traitements à très haute température ne peuvent être accompagnés du passage du courant; nos derniers traitements thermiques fournissent des résultats conformes à ce qui a été dit au chapitre précédent. Au total le courant a subi des variations dans un rapport de l'ordre de 1 à 1000000, pour une température étant pas trop élevée.

En ce qui concerne A et φ on trouve à nouveau que les traitements d'activation modérés accroissent une nette diminution de A et φ lorsque la température du traitement augmente. Pour les fortes activations nous avons vu en général que nouveau: les droites de Richardson sont souvent formées par la réunion de deux demi-droites, la demi-droite de plus forte pente étant celle qui correspond aux températures les plus basses. Nous n'avons pas tenu compte de ce fait en établissant le tableau où nous avons assemblé les droites et l'intervalle aux températures relativement élevées. Les valeurs de A et φ seraient les plus élevées dans la zone des basses températures. Pour les résultats peu activés nous ne pouvions expliquer le cas des très basses températures pour lesquelles l'emploi d'Abel ne pas-

sante, mais dans la très large [illegible] que nous pouvions [illegible] explorer, nous avons obtenu une seule droite de [illegible], les valeurs obtenues pour A et φ étant très [illegible].

Enfin les grandeurs relatives au filament I, R et W ainsi que dt sont influencées par le passage du courant. I, R et W augmentent lorsqu'il y a activation par le passage du courant puis diminuent lors de la désactivation thermique, les variations obtenues pour dt, qui sont faibles, sont moins nettes. On remarquera d'ailleurs que les effets de décroissance de I, R et W sous l'influence de la cristallisation sont assez faibles, cela tient en partie à ce que nous envisageons un dépôt épais de thorine 2, mais aussi au fait que les effets d'activation sur le passage du courant font limiter cette décroissance par rapport à celle que l'on aurait obtenue sans passage du courant. Remarquons d'ailleurs que quand la cristallisation se fait sentir sur les valeurs de I, R et W, aucune influence ne paraît se manifester en ce qui concerne i, les variations de I, R et W sont

			log i (μA) pour T = 1100°	φ	log A' (μA/cm²/°K²)	I	R	W	dt
1	mesures init.		3,10			0,70	2,70	1,04	150
2	Ap. 1560°K av. ct		2,11			80	76	17	116
3	1650	av	2,44			81	82	20	107
4	1700	av	1,21	1,24	4,40	80	80	17	115
5	1810	ss	1,40			79	77	12	103
6	1740	av	1,44			79	76	07	101
7	1810	av	1,34			79	75	08	104
8	1885	ss	1,92	1,34	5,14	76	73	04	74
9	1885	2,85 mA	1,46	2,17	3,36	80	74	11	75
10	1900	ss	0,50	2,87	3,90	78	71	01	94
11	2000	ss	0,63	2,89	4,49	78	71	04	88
12	1660	9,7 mA	1,90	2,00	2,64	81	71	11	84
13	2000	20 mA	2,31	1,91	2,70	84	73	23	91
14	2085	ss	2,02	2,00	2,74	81	72	14	94
15	2085	35 mA	2,60	1,83	2,65	86	75	33	86
16	2085	ss	2,64			87	77	33	86
17	Ap. repos		3,33			91	91	61	
18	1485	pdt 30''	3,55	1,91	3,72	95	92	75	
19	2000	2'	3,14	1,63	2,54	90	87	51	
20	2175	ss	3,23			91	82	49	
21	2140	82 mA	3,05			89	88	42	
22	2325	ss	3,48	2,26		95	88	69	
				1,57					
23	2400	ss	3,63	2,45		1,03	88	71	
				1,60					
24	2475	ss	3,51	2,12		1,07	87	2,1[illegible]	
25	2515	ss	3,14	2,02		0,91	79	1,5[illegible]	
				1,76					

fig 7

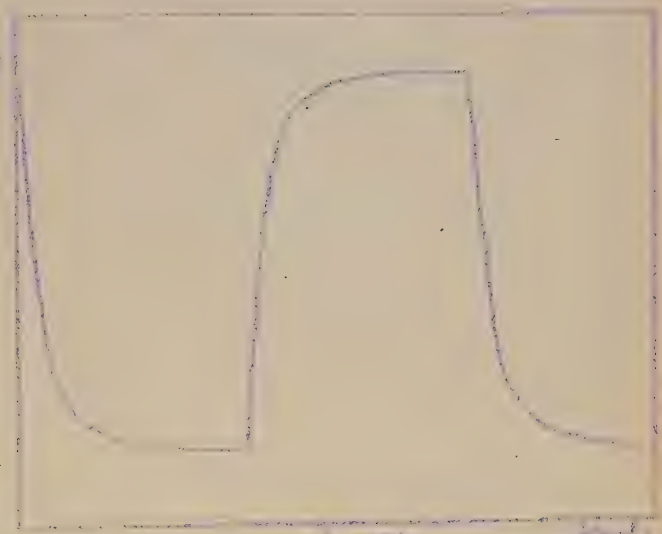


fig. 8'

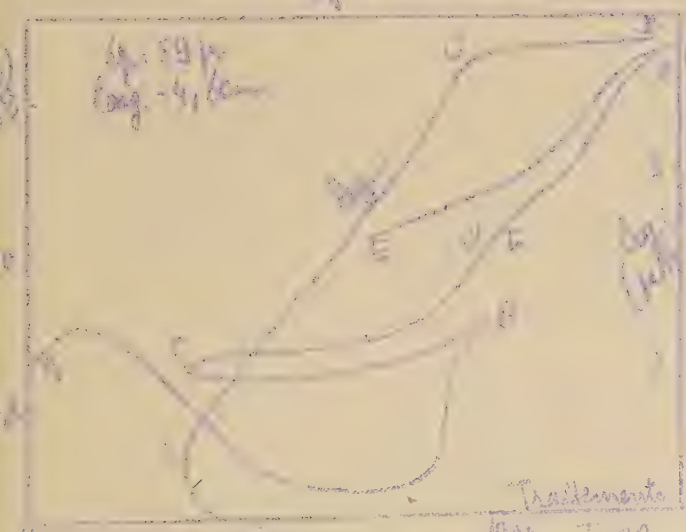


fig 8

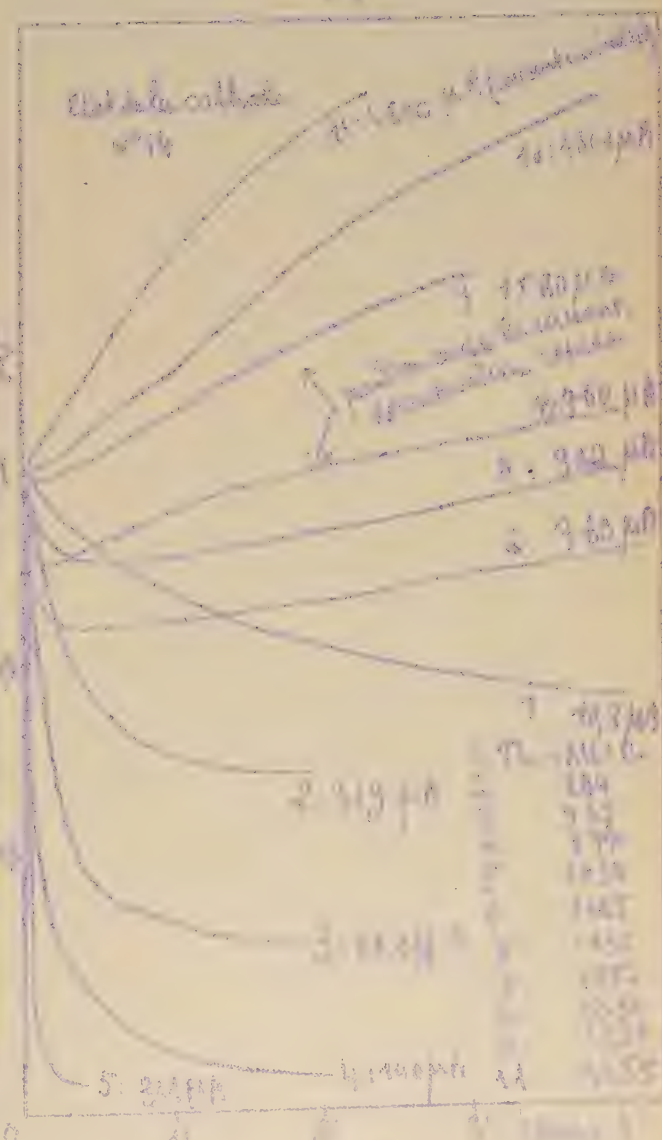


fig 9

[illegible] surtout [illegible] pour les traitements très poussés [illegible] que celles de 1 le sont surtout pour des traitements modérés ou moyens.

Ce dernier point apparaît également sur la figure 8 [illegible] quelques résultats obtenus pour une autre cathode, que l'on a eu soin de ne pas activer par le passage du courant. [illegible] alors que l'on peut atteindre des températures supérieures à 2900°K sans obtenir d'émission appréciable (traitements représentés sur la portion AB de la courbe donnant I, en [illegible] des traitements pour la température repère de 1440°K) [illegible] il y a [illegible] une activation thermique très nette comme le montre la courbe donnant I, mais elle ne suffit pas à produire [illegible] appréciable. Entre 3 et 5 nous avons fait un essai [illegible] thermique accompagnée du passage du courant [illegible] [illegible] alors spontanément; cependant l'activation uniquement thermique a commencé également à être [illegible] par la [illegible] obtenu; celui-ci augmentait alors très rapidement par les traitements progressifs relativement modérés [illegible] l'influence du passage du courant ne se faisant plus sentir [illegible] le point C. L'activation complète est pratiquement [illegible] vers 1100°K, c'est le sensiblement la température de [illegible] correspondant au point B, et cela indique que si l'on [illegible] longtemps à cette température lors du [illegible] traitement correspondant, on aurait eu au début un état très peu [illegible] et à la fin un état très [illegible], en évolution [illegible] susceptible de se produire à cette température.

[illegible] par passage du courant thermionique [illegible] l'activation par passage d'un courant [illegible] moyen d'électrons lents [illegible] donner lieu à des effets [illegible] des effets d'activation lorsque la cathode est placée au voisinage d'une autre cathode à la tho[illegible] [illegible] l'activation, lente et [illegible] dans le tourton évaporé de cette der[illegible] Il serait également intéressant d'envisager les [illegible] d'ions positifs, de l'activation dans [illegible] (par exemple frittage dans l'hydrogène), de la [illegible] de ces effets ne sauraient toutefois a[illegible] pratique, les activations ainsi réalisées [illegible] temps, de sorte que finalement c'est tou[illegible] qui finit par commander le courant.

[illegible] du passage du [illegible]

[illegible] envisager des effets plus limi[illegible] effets sont à rattacher é[illegible] [illegible] pas les considéra[illegible] [illegible] d'ailleurs pour no[illegible] [illegible] laquelle correspondait

[illegible] selon Blewett, un dépa[illegible] et une [illegible] phénomène prod[illegible] dynamique résul[illegible] que ce [illegible] n'est pas admise [illegible] plus haut, les diverses [illegible]

[illegible] ils donnen[illegible]

[illegible] varie d'après la loi de [illegible]

[illegible] (I) [illegible]

E étant le champ électrique supposé uniforme dans la thorine [illegible]

suivant) : [illegible]

En ce qui concerne l'évolution Arizumi et Esaki sont conduits [illegible] l'expression : [illegible]

(II) [illegible]

où A est l'énergie de diffusion, [illegible]
plus d'accord avec ces auteurs lo[illegible]
chaque instant proportionnel à n ou à [illegible]
après la théorie cela exigerait en effet [illegible]
tie ne varie pas lors des évolutions dûes au [illegible]
or cette hypothèse est certainement inexacte. [illegible]
[illegible]
retour de la cathode à son état initial.

Nous avons surtout examiné comment le déclin du [illegible]
rant dépendait de la température et de l'état d'activati[illegible]
envisagerons toujours les courants de saturation pour chaq[illegible]
tat de la cathode et nous définirons l'émission par ces co[illegible]
dont on suivra la variation. Il serait intéressant d'envis[illegible]
les variations de A et [illegible] le déclin de l'émission et son r[illegible]
[illegible]
nomènes très analogues comme le montre la figure 8; nous n[illegible]
visagerons donc dans la suite que le déclin dont l'étude e[illegible]
[illegible]
son état initial, il faut de temps en temps faire passer le c[illegible]
rant, ce qui perturbe l'évolution.

La figure 9 nous précise d'abord les évolutions [illegible]
[illegible]
encore sentir: cet état correspond au numéro 14 (cf. tableau
Nous avons représenté sur cette figure un certain nombre d[illegible]
bas de déclin: le temps est en abscisse tandis qu'en ordo[illegible]
nous n'avons porté les courants qu'à un facteur près, différ[illegible]
pour chaque courbe, de façon à les représenter toutes sur le[illegible]
[illegible]
tium qui sont indiquées à côté. Nous constatons tout d'abord
[illegible]
constate de plus en plus, si on laisse passer le courant un [illegible]
[illegible] une tendance à la croi[illegible]
ce du courant. Ce dernier effet s'accentue à mesure que la [illegible]
[illegible]
rant la croissance, puis la croissance se produit dès le déb[illegible]
du passage du courant. Le déclin s'expliquait par la diminut[illegible]
la concentration en thorium libre dans la zone externe de [illegible]
[illegible]
[illegible] n de thorium libre près du support, on conçoit q[illegible]
[illegible] manifeste d'autant plus que la température est [illegible]
[illegible] car sa diffusion est alors facilitée. Le fait que [illegible]
[illegible] de déclin augmente avec la température s'expliqu[illegible]
[illegible] ionique qui augmente aussi, la diffusion du thoriu[illegible]
[illegible] mais dans un rapport moindre puisque le décl[illegible]
[illegible] d'ailleurs vrai que [illegible]
[illegible] il faut en conclure que [illegible]
[illegible] courant ionique augmen[illegible]

[illegible]

[illegible] la température augmente s'explique [illegible] diffusion rapide des atomes et par l'agitation [illegible] au contraire son augmentation avec la température dans la [illegible] des basses températures résulte de l'augmentation de champ [illegible] trique dans la thorine, d'où résulte un plus grand appel [illegible] ment de la zone externe en thorium libre non compensé par la diffusion des atomes de thorium produits vers le support. Enfin la croissance observée pour les très basses températures et les fortes activations doit provenir de la diffusion du thorium, mais c'est un effet surtout purement thermique. La figure 10 donne quelques courbes de variation du courant dans le cas de la cathode bien activée.

On voit combien la théorie de Arizumi et Esaki est insuffisante, même en ce qui concerne les variations de n. Ces auteurs n'ont pas suffisamment distingué le comportement des ions et des atomes. Ils semblent [illegible] niers, ou tout au moins assimiler l[illegible] ions, et ils ne font pas intervenir [illegible] bre par électrolyse. L'équation [illegible] tomes de thorium libre (Arizumi et [illegible] leurs aux ions seulement, [illegible] nombre d'ions à l'émission, [illegible] si ce n'est en ce qui concerne [illegible] tre à base d'atomes ou d'ions). [illegible] gure 11 des variations de log [illegible] divers états d'[illegible]

la zone de déclin les indications qualitatives [illegible]. [illegible] (courbe [illegible]) [illegible] à la théorie de [illegible] était exacte, en réalité dans la zone des hautes températures on peut bien considérer la diffusion des atomes comme négligea-ble et admettre que dans l'équilibre de la théorie simple, un gra-dient de nombre d'ions et d'atomes par unité de volume [illegible] [illegible] essentiellement par la charge d'espace qu'ils provoquent, mais [illegible] les effets de diffu-sion sont très importants. Dans ces conditions nous pouvons en-visager l'application de la formule I pour les basses tempéra-tures et surtout pour les états bien activés. En admettant que l'on peut y remplacer n par 1 nous pouvons tirer de la figure 11 où les courbes relatives aux états plus activés sont [illegible] [illegible] dans la zone des basses températures la valeur de $e\varphi_0$, qui serait de l'ordre de 1,6 volt ; c'est là la profondeur de la bande libre de la thorine [illegible] mais ce résultat ne peut être qu'une indication grossière. Nous ne saurions donner une expression théorique pour les tem-pératures [illegible] où la diffusion des atomes et des ions s'ajoutent.

En ce qui concerne la courbe de déclin nous avons [illegible] présenté sur la figure [illegible] obtenus en portant le temps en abscisse et en ordonnée la quantité

$$[illegible]$$

qui, [illegible] [illegible] (ces courbes sont d'ailleurs sur-tout relatives à des états moyennement activés): les courbes s'incurvent vers l'axe des temps. Cela signifie que le déclin [illegible] mesure que le temps augmente: c'est que la diffusion se mani-feste de plus en plus [illegible] libre (car la formule III tient compte de la diffusion des ions). Si l'on admet que la diffusion des atomes de thorium est négligeable [illegible] [illegible] [illegible] Les tangentes à l'origine des courbes de la figure 12 corres-pondent [illegible] [illegible] [illegible] fonction de l'inverse des températures [illegible] la figure 13 montre que l'on obtient ainsi en gros une droite et il résulterait pour l'énergie de diffusion des ions une va-leur presque égale à 1 électron-volt. Cette valeur, qui est aus-si l'énergie d'activation pour la conductivité ionique de la thorine en vertu de la relation (23)

(IV) $\frac{\sigma}{D} = n_0 \frac{e^2}{kT}$ (σ, conductivité ionique ; [illegible])

doit être considérée seulement comme une indication, elle est d'ailleurs relativement élevée par rapport à celles [illegible]

[illegible]

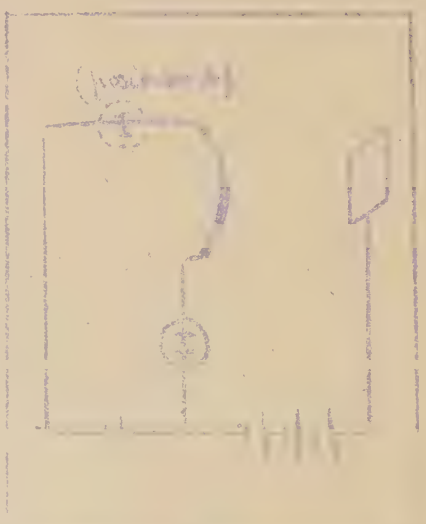
[illegible]

résultat, les mesures étant certainement relatives à une diffusion d'ions à l'intérieur des cristaux. Pour une telle diffusion [illegible] établi la formule (23):

$$[illegible]$$

Dans cette expression, [illegible] S et C sont des constantes, ν est la [illegible] ν_1 est le nombre total de positions interstitielles possibles, ν_2 est le nombre total d'atomes ou d'ions dans le réseau, ν_3 est [illegible] formule IV avait été elle-même établie pour les ions interstitiels. Ajoutons que des mesures relatives au retour de la [illegible] à son état initial après extraction de courant ou empoisonnement [illegible] diffusion (25)

T [illegible]	1300	1410	1488	1580	1700
[illegible]	+10	+33	[illegible]	[illegible]	+19
[illegible]	-10	-24	-21	29	-4
[illegible]	-0,006	-0,020	-0,030	-0,056	-0,083
T (A)	1,03	1,24	1,[illegible]	1,49	1,76
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2,32	3,16
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	51	[illegible]



[illegible]

[illegible] cathode varie beaucoup moins; [illegible] ce que les 2 dérivations du [illegible] deux dérivations ne sont d'ailleurs pas id[illegible] de chauffage n'étant pas en général symét[illegible]

Les variations de [illegible] sont les plus [illegible] santes. Si nous considérons d'abord les variations de Tth, [illegible] plique la tension anodique, la décroissance augmentant avec l[illegible] courant anodique et étant de plusieurs dizaines de degrés en [illegible] vité de la thorine, par suite la température vraie de la surface du revêtement a diminué. Cela provient du froid produit par l'évaporation des électrons. La température du support peut subir des variations diverses. Sur le tableau 2 on voit qu'elle augmentait en général. Cela peut s'expliquer par le dégagement de chaleur produit par effet Joule dans la couche de thorine [illegible] travers [illegible] est localisé [illegible] ainsi que le [illegible] tandis que le second est de beaucoup le plus important dans la [illegible] la couche [illegible] ment.

[illegible] représentés sur le tableau [illegible] thorine que dans [illegible] température de [illegible]

re, les températures de [illegible] du [illegible] correspondant à chaque zone non reco[illegible] d'ailleurs peu épaisse de sorte que l'on peut [illegible] que le froid produit par l'évaporation se manif[illegible] support. Nous constatons ici que l'application de [illegible] modique produit une augmentation de [illegible] c'est que l'am[illegible] de mesure de I était ici placé dans la position 2 ([illegible]) et le résultat est normal; v varie toujours ass[illegible] tôt dans le sens d'une décroissance. En ce qui concerne [illegible] iations de température au centre, celle de la surface [illegible] ement diminue toujours et celle du support aussi en génér[illegible] n dehors de la zone centrale, d'un côté on observe tantôt une croissance tantôt une décroissance peu accusées et de l'autre côté une décroissance du même ordre que celle que l'on observe pour le support au centre, la décroissance la plus importante étant toujours celle de la température de la surface du revête-[illegible] sur le froid dû à l'évaporation des électrons et l'effet Joule dans la couche, mais ils indiquent aussi des effets de la va-[illegible] fil celui-ci augmente ce qui explique une augmentation de température, tandis que vers l'autre extrémité il diminue expliquant une diminution de température; la puissance appliquée à la cathode varie elle-même. L'analyse du problème est donc complexe et il y aurait lieu d'envisager aussi l'influence de la température moyenne et de l'état d'activation.

La chaleur latente d'évaporation des électrons est en watts sensiblement égale à (26)

$$\frac{1}{2}\,(\ \ +\ \ \ \ )\ ,$$

i étant le courant extrait et φ le travail de sortie de la cathode. Des mesures du genre de celles que nous venons d'effec-

I	V	Twc	Tmc	ΔI	Δv	ΔTwc	ΔTwc	ΔTh
[illegible]	2,87	1475	[illegible]	0,006	+0,01	+4	+10	-14
1,006	2,40	1360	[illegible]	0,003	[illegible]	-23	+20	-34
		1475	1390			+4	-23	-45
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	2,67	1420	1345	0,009	-0,005	-20	-5	-30
[illegible]	[illegible]	[illegible]	1473	[illegible]	[illegible]	-26	+14	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-0,005	[illegible]	-25	[illegible]
	[illegible]	1322	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	21	[illegible]

0,91	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0,99	2,43	1366	[illegible]	0,009	-0,005	+11	-20	-40	
		1605	1522			-10	-31	-65	
0,904	2,37	1314	1270	0,014	-0,005	+40	-14	-26	-10
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
1,22	3,73	1574	1509	0,012	-0,07	-27	-7	-69	-15
1,278	4,08	1633	1571	0,005	-0,08	-8	-28	-95	-26
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
1,275	4,05	1620	1566	0,026	-0,055	+3	-23	-76	-5
1,32		1623	1592	0,034		0	-51	-94	-45
		1550	1450			+28	-29	-42	

Tableau 3

[illegible]

[illegible] les cathodes à oxydes ordinaires on trouvai [illegible] qu la température de la surface externe du rev[illegible] lors de l'application de la tension anodique, aprè[illegible] ce à la décroissance provoquée par le rapide effet [illegible]

Il ne faut donc pas considérer que l'on obtient un [illegible] gagement de chaleur égal à la différence

$$Ri^2 - \frac{1}{4}(\varphi + 2kT) \qquad \text{(par seconde)}$$

[illegible] i étant la densité de courant) entre la chaleur Joule et le [illegible] vaporation et faire intervenir par suite non seulement la conductivité électrique mais aussi la conductivité thermique. [illegible] rature en ne tenant compte que des deux effets précédents; nous pouvons en première approximation considérer uniquement ce gradient final (ou du moins sa variation dûe au passage du courant s'il y avait déjà un gradient avant le passage du courant) [illegible] ture-et considérer qu'il provient essentiellement du froid produit à la surface. En prenant $\frac{1}{4} + 2kT = 2$ électrons-volts, [illegible] froid produit par l'évaporation d'un électron est lui-même [illegible] à 2 eV; supposons qu'un courant de 100 mA pour une longueur [illegible] dépôt de 2 cm et une épaisseur [illegible] de température à travers le re[illegible] que le froid produit est de [illegible] pour la conductivité thermique [illegible] calorie-g par cm et par deg[illegible] faible que celle qui avait [illegible] V); elle est beaucoup plus [illegible] de grandeur des valeurs qui [illegible]

poudres (30); il s'agit de la conductivité d'une poudre de thorine, qui est très différente de la conductivité du métal de thorine [illegible], pour lui [illegible] à [illegible] les [illegible] [illegible] qui sont [illegible] une conductivité très faibles, plus encore que celle que nous venons d'obtenir (32); les anciennes déterminations avaient fourni des valeurs plus élevées (33); elles étaient entachées d'erreurs du fait qu'elles avaient été obtenues en supposant que toute la puissance dépensée sur le support était transmise par conduction thermique à travers le [illegible], en fait une certaine partie est rayonnée. Précisément pour la thorine une grande partie de la puissance dépensée au fil de thorine doit alors être considérée comme rayonnée, sinon, en adoptant la valeur de la conductivité thermique que nous venons de trouver, on obtiendrait une chute de température incompatible à trouver le problème d'une extraction de courant), alors qu'en réalité cette chute doit être considérée comme assez faible en général (cf. Ch. V).

Nous n'avons envisagé que l'état stable obtenu après l'application de la tension anodique; cet état est atteint rapidement (quelques dizaines de secondes), mais on peut cependant déceler l'évolution entre l'état initial sans courant anodique et l'état final avec ce courant. L'effet du refroidissement superficiel se fait sentir très rapidement puis est atténué par l'effet Joule. De plus il explique aussi les [illegible] observées pour le courant thermoïonique, qui, par exemple, [illegible] d'abord puis remonte légèrement.

Références

(1) C. Davisson et L.H. Germer, Phys. Rev., 24, 1924, 666.
(2) A.L. Reimann, Thermionic Emission, Chapman & Hall, 1934, p. 189.
(3) J.P. Blewett, J. Appl. Phys., 10, 1939, 668 et 831.
(4) J. Beydon, L. Dondoux, J. Challansonnet et J. Debierne, Comptes Rendus, 229, 1949, 353-354.
(5) [illegible] de Boer, Electron Emission and Adsorption Phenomena, Cambridge Univ. Press, 1935, p. 82.
(6) J.A. Becker et R.W. Sears, Phys. Rev., 38, 1931, 2193.
R.H.C. Newton, Nature, 163, 1949, 572.
(7) A.J. Maddock, Phil. Mag., 19, 1935, 422.
(8) I. Langmuir, Phys. Rev., 22, 1923, 357.
(9) E. Shapiro, Phys. Rev., 78, 1950, 352.
W.T. Danforth, Journ. Franklin Inst., [illegible], 1949, 449 et [illegible], 1951, [illegible].
T. Arizumi et J. Esaki, J. Phys. Soc. Japan, 6, 1951, 113-8.

[illegible]

20, 1935, 1

[illegible]

H. Huber, Diss. Univ. Berlin, 1942.

G. Hermann et S. Wagener, Die Oxydkathode, II, J.A. Barth, Leipzig, 1944.

A. Eisenstein, J. Appl. Phys., 17, 1946, 439.

(18) J.A. Becker, loc. cit.

H. Kniepkamp et C. Nebel, Wiss. Veröff a. d. Siemens Konzern, 11, 1932, 75.

A. Gehrts, Loc. cit.

(19) H. Jacobs, J. Appl. Phys., 17, 1946, 596.

H.C. Hamaker, H. Bruining et A.H. W. Aten, Phil. Res. Rep, 2, 1947, 171.

D.A. Wright, Proc. Phys. Soc., 62, 1949, 398-400.

(20) H.Y. Fan, J. Appl. Phys., 14, [illegible]

G. Hermann et S. Wagener, Loc. cit., p. 218.

(21) [illegible]

(22) S. Wagener, Proc. Phys. Soc. London, 61, 1948, [illegible]

(23) N.F. Mott et R.W. Gurney, Electrical Processes [illegible] Crystals, Oxford University Press, [illegible]

(24) A.L. Reimann, Loc. cit.

R.M. Barrer, Diffusion in and through solids, Cambridge Univ. Press, [illegible]

(25) T. Arizumi et S. Narita, J. Phys. Soc. Japan, [illegible]

[illegible]

[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible] 1924, 666; 30, 1927, 634
[illegible] et H.J. Spanner, Zs. f. [illegible]
[illegible] Zs f. Phys., 36, 1926, [illegible]
[illegible], Ann. der Phys., 16, [illegible]
(28) J. Kroczek et E. Lübcke, Wiss. veröff. a. d. [illegible], 9, 1930, 252.
D.A. Wright, Proc. Phys. Soc., 351, 1949, 1[illegible]
(29) H.Y. Fan, Loc. cit.
(30) Aberdeen et Laby, Proc. Roy. Soc., 113 A, 192[illegible]
(31) [illegible], 129 et 8 A, 1911, 548.
(32) G.F. Weston, Nature, 166, 1950, 1111-1112.
[illegible]

CHAPITRE IX

FORME DES CARACTERISTIQUES ET MECANISME

DE L'EMISSION THERMIONIQUE

I- FORME DES CARACTERISTIQUES.

[illegible] ristiques i-V) du courant thermionique à [illegible] pres la forme habituelle; une étude [illegible] des resultats intéressants. Nous étudierons [illegible] zones des caractéristiques: la zone corres- [illegible] ls retardateurs, la zone correspondant à la [illegible] ce (ou la loi de Langmuir est sensiblement véri- [illegible] zone de quasi-saturation [illegible] vient de remarquer que la tension appliquée entre l'anode et la

[illegible]

[illegible]

[illegible] le travail de sortie [illegible] [illegible]iel de contact qu'elle permet d'éva[illegible] [illegible] même de la caractéristique qui [illegible] [illegible] permet de montrer que la distribution des [illegible] [illegible] initiales spontanées [illegible] [illegible] a été vérifié sur toutes sortes de cathodes (2); mais [illegible] dis que certains auteurs [illegible] [illegible] distribution [illegible] wellienne correspondait à la température de la cathode, d'a[illegible] [illegible] à une température plus élevée, [illegible] [illegible] qu'en l'absence d'un tel film les températures seraient les mêmes. Enfin l'étude aux potentiels retardateurs permet des mesures de résistance du revêtement ou d'interface (3).

Pour une cathode donnée [illegible] densité de courant obtenue pour [illegible] dépend beaucoup de la forme de l'[illegible] est celui où les deux électrodes [illegible] définis, la distribution [illegible] traduit alors par une relation

[illegible]

Supposons au contraire que, la cathode restant indéfinie, [illegible] de se réduise à un fil parallèle à la cathode: les trajectoires des électrons à potentiel [illegible] nul sont [illegible] [illegible] dentes et par suite [illegible] [illegible] l'anode sont beaucoup moins nombreux; [illegible] [illegible] a donc qu'un faible [illegible]

rant aux potentiels retardateurs, ce qui peut être [illegible] utile par exemple pour des mesures de différences [illegible] de contact; il en est de même pour une cathode filiforme. Avec [illegible] cylindrique [illegible] retardateurs a été donnée par Schottky (4):

$$[illegible]$$

[illegible] elles sont assimilables à des droites; lorsqu'on se déplace vers [illegible] assez basse pour en atténuer les effets; mais on est limité [illegible] températures. Dans ces conditions nous avons opéré à des températures pas trop basses; on ne peut alors en déduire avec pré[illegible] zone assez large de transition entre la région des potentiels r[illegible] lus indépendamment des différences de potentiel de contact.

Nous voulons essentiellement vérifier si la distribu[illegible] utilisation de la formule I est facilitée par le fait que des [illegible] tardateurs élevés et par suite, dans la zone qui nous intéresse, on peut considérer qu'il y a une relation linéaire entre log i_s/i et Ee/kT, ce qui nous permet de pallier au fait que nous ne connaissons pas exactement i_s. On a donc:

$$\frac{Ee}{kT} = A \log \frac{i_s}{i} + B = A' - A \log i$$

D'autre part: $\frac{Ee}{kT} = C V + D$

On voit d'ailleurs d'après les courbes que log i est, dans la zone à considérer, une fonction linéaire du potentiel retardateur et l'on a:

$$\text{pente de } \log i(V) = \frac{C}{A} = \frac{e}{kT} \cdot \frac{1}{V} = \frac{4150}{T}$$

[illegible]

[illegible] électrons thermioniques, ont une distribut[illegible] [illegible] lienne correspondant à la température de [illegible] cathode; ce résultats doit être conservé si le "coefficie[illegible] réflexion" est faible ou est le même pour les électrons de [illegible] tes vitesses lorsque l'on considère les électrons émis. [illegible] distribution correspondant à une température plus élevée q[illegible] [illegible] de la cathode indique un coefficient de réflexion plus [illegible] pour les électrons les plus lents; or ce résultat est normal [illegible] l'on considère qu'à la surface externe de la cathode existe [illegible] barrière de potentiel; les électrons les plus rapides la trav[illegible] sent beaucoup plus facilement que les électrons lents qui ne peuvent la traverser que par "effet tunnel" tandis que les [illegible] trons rapides peuvent la franchir; pour un fort potentiel rata[illegible] dateur, le coefficient de réflexion sera [illegible] les électrons les plus rapides. Il sera [illegible] pour tous les électrons et la di[illegible] [illegible] ainsi nous préciser cette [illegible] amplitude et il serait [illegible]

[illegible]

[illegible] thode. Une interprétation quantitat[illegible] la réflexion et la transmission des électr[illegible] terne de la cathode sont des phénomènes [illegible] nir, divers effets de réflexion [illegible] charge d'espace perturbent quelque peu [illegible] tance de la couche peut aussi intervenir

Loi de Langmuir.

Le nom des petites intensités qualitativement [illegible] théorique exprimée par la loi de Langmuir :

$$i = k V^{3/2}$$

Cette formule est valable quelles que soient les formes de la cathode et de la anode. Dans le cas particulier d'une cathode et d'une anode cylindriques du même axe la valeur de k est

$$k = \frac{4}{9} \sqrt{\frac{2e}{m}} \frac{L}{r^{1/2}} ,$$

avec les notations usuelles, ce qui nous donne, finalement :

$$i = 14,66 \; L r^{1/2} \frac{V^{3/2}}{r^{1/2}} .$$

La loi de Langmuir doit s'appliquer à toute cathode par elle-même fait que intervenir le fagot dont les électrons sont émis. Elle suppose que les électrons sortent de la cathode à une vitesse négligeable, alors il faut faire une correction dans quelques cas qui dépend de la forme des électrodes (7), nous [illegible] donc seulement le cas des température assez [illegible]. D'autre part il faut tenir compte de ce que, pour une cathode à [illegible] direct, la loi de Langmuir n'est vraie qu'à partir d'un potentiel supérieur à la moitié de celui qui est appliqué à la cathode. [illegible] sur très faibles essentiale c'est une loi en $i/2$ au lieu de $i/3$ que le colonel [illegible] la trouvée. Cela tient [illegible] que l'asymétrie du champ inter-anode (par exemple [illegible]) également [illegible] seulement que si la loi de Langmuir est bien vérifiée pour les potentiels [illegible] elle ne l'est plus pour les faibles potentiels. [illegible] dique la forme [illegible] courbes [illegible] en [illegible] V en abscisse et $i^{2/3}$ en ordonnée.

Les droites de Langmuir de la figure 2 ne passent pas par l'origine des coordonnées. [illegible] la loi de Langmuir ne s'applique [illegible] la [illegible] on origine [illegible] les potentiels [illegible] [illegible] dans la formule de Langmuir, [illegible] qui [illegible] [illegible] il y a donc lieu de tenir compte des différences de [illegible] contact et c'est [illegible] de la charge d'espace nous donne des renseignements [illegible] férences de potentiel et sur le travail de sortie. [illegible] particulier, [illegible] intervenir le potentiel [illegible] qui n'est connu que si celle-ci n'est [illegible] dition est difficile à réaliser, elle [illegible] alables et notamment des traitements [illegible] plus pendant le fonctionnement de la [illegible] évaporation (de thorium et même de [illegible] tion de l'anode; cette [illegible] est toutefois très lente de [illegible]

[illegible]

[illegible] ces de potentiel de contact (en faisant simplement [illegible] ou dûe à la chute de tension dans la cathode, de fa[illegible] er la tension lue par rapport au point milieu de [illegible] de); il y a donc des variations dans les différences de [illegible] tiel de contact, variations importantes puisqu'elles pe[illegible] [illegible] bien activé de notre cathode N° 7 les variations avec la temp[illegible] rature de la tension V_o qu'il faudrait appliquer à la cathode (entre son point milieu et l'anode) pour obtenir un courant nul. Nous avons représenté [illegible] cette même courbe donnant V_o pour un état beaucoup moins activé sur la même figure; elle a la même forme que la précédente, mais elle est décalée, ce qui indique des variations de différences de potentiel de contact avec l'état d'activation, encore que la contamination de l'anode ait pu nettement changer dans l'intervalle des mesures.

Nous avons pu faire des mesures absolues en employant comme anode un fil de tungstène que nous pouvions rendre propre à tout instant en le portant pendant un moment à très haute température. Il n'y a alors plus d'anneaux de garde de sorte de l'effet de la chute de tension cathodique serait plus gênant si on opérait dans les conditions habituelles; nous l'avons au contraire éliminé complètement en appliquant entre les extrémités de l'anode une différence de potentiel égale à celle qui existe [illegible]

[illegible] quel[illegible] ques résultats ainsi obtenus sur les figures 4 à 6: la figure [illegible] donne i en fonction de la différence de potentiel appliquée [illegible] l'anode et la cathode, la figure [illegible] donne i [illegible] en fonc[illegible] de cette même différence de potentiel; enfin la figure 6 [illegible] e log i. Les courbes correspondent à un état bien activé de [illegible] cathode, le même état à des températures croissantes pour [illegible] courbes [illegible] les résultats obte[illegible] [illegible] sition avec les ré[illegible] [illegible] s; dans ces conditions [illegible]

[illegible] elles-mêmes permettre d'obtenir la différence de potentiel de contact; elles rappellent les courbes de la figure [illegible], ce qui est étonnant car pour une anode filiforme il ne devrait pas y avoir de courant des

[illegible]

[illegible]

[illegible] les variations de Vc correspondent [illegible] variations de Vi, qui sont considérables. On obtient facilement les variations de Vi à partir de la courbe de la figure 7 en [illegible]

[illegible]

[illegible] avait été réalisée aussi exactement que possible; le tableau I donne quelques valeurs de k expérimentales pour diverses températures et [illegible] d'activation repérés par le même numéro qu'au chapitre 7; on obtient la valeur théorique aux températures assez élevées, lorsque la pente ne dépend plus de la [illegible]

Cette variation de k est curie[illegible]
préter, surtout qu'elle peut être consid[illegible]
températures k devient très faible et [illegible]
que 1/T tend vers l'infini). Elle est [illegible]
observations effectuées sur le tungstène [illegible]
quel on a trouvé que la loi de Langmuir [illegible]
film de thorium adsorbé était complet [illegible]
tant), ne l'était plus pour une c[illegible]
de thorium incomplet), ce qui [illegible]
champs locaux variés au voisina[illegible]
émissive (théorie des "patches [illegible]

[illegible] ne saurait-il [illegible] aux très basses tensions; mais [illegible] qu'il serait fâcheux d'attribuer [illegible]. Dans ces conditions, les écarts que nous avons observés sur très basses tensions [illegible] certaines irrégularités obtenues sur [illegible] calculées [illegible] très bien également être attribuées à la non-uniformité de la surface émissive et [illegible] par le [illegible] "[illegible]". Lorsque la tension augmente le [illegible] recueillie, [illegible] la pente croissante, non conforme à la théorie et [illegible] avec [illegible] et [illegible] de la cathode. [illegible] ne [illegible] d'uniformité et aussi la structure granulaire de la cathode. Toutefois, si les variations avec l'état d'activation et le nettoyage s'expliquent bien, on conçoit moins bien les variations avec la température qui sont pourtant les plus importantes; elles ne peuvent s'expliquer que par l'intervention de toute une partie du revêtement et non seulement de la surface externe; dans les cases de ce revêtement existe un gaz libre qui modifie les sauts de charge d'espace lorsque [illegible] la température; la formule théorique est alors une formule [illegible]. Autrement dit on ne peut considérer la cathode comme [illegible] est irrégulier, poreux et des effets non uniformes dûs aux [illegible] ment influencés par la température.

Les figures 10 et 11 sont relatives à notre catho[illegible] N° 5 (cf. Ch. V) après stabilisation. Nous avons représenté quelques points correspondant à des états d'activation très [illegible] vers de la cathode en vue de préciser l'influence de l'activation. Il apparaît que cette influence [illegible] vait s'y attendre car l'évolution de l'activation avec les traitements n'est déjà pas simple. De plus des variations de Vo avec l'état d'activation, indépendamment des effets de la température résultent de causes possibles : la fuite de Vo et de travail de sortie de la cathode [illegible] vrai [illegible] pour [illegible] minution de Vo. Cette cause d'erreur n'intervient pas en [illegible] concerne la pente de la droite de Langmuir, mais il [illegible] apparition de quelques craquelures après un traitement [illegible]

Des écarts à la loi de Langmuir ont souvent été constatés sur les cathodes à oxydes ordinaires, notamment lors des mesures en régime d'impulsions (9), mais pas par tous les expérimentateurs. Ces écarts sont dûs à la résistance du revêtement [illegible] sistance en cherchant la chute de tension, à travers la cathode qui rétablit la loi de Langmuir. De telles mesures doivent évidemment être effectuées dans un excellent vide. Manley opère sur ses cathodes à la [illegible]thorine, [illegible] la loi de Langmuir qu'il a expliqué [illegible]

[illegible] de Manley sont curieux; en l'absence [illegible] sur la façon dont ces résultats ont [illegible] sur les valeurs des résistances obtenues [illegible]

[illegible]

des caractéristiques dans la zone de charge d'espace [illegible] pour l'une des coordonnées et non la puissance 3/[illegible] logarithme, etc., car V n'est connu qu'à une constante [illegible]

[illegible]

les écarts à la loi de Langmuir obtenus pour les potentiels trop forts et trop faibles ne sauraient provenir de ce facteur [illegible] te peu aux faibles tensions, car c'est alors, en raison de la [illegible] c'est essentiellement dans la zone intermédiaire entre la zone [illegible] ce propre de la diode étant alors plus faible. Mais cette zone de transition n'est gouvernée par aucune formule; aucun effet nettement caractérisé qui serait dû à la résistance de la thorine ne s'y manifeste; pour les cathodes à oxydes ordinaires des effets de la résistance de la couche se manifestaient au [illegible] le de la diode en tout point de la caractéristique; cette ré- [illegible] qui la traverse croît, de sorte qu'elle est tout particulière- [illegible] ment définie, indépendamment du courant qui la traverse, en rend difficile une détermination indirecte.

[illegible]

[illegible] caractéristiques dans la zone de quasi- [illegible] gnements sur la structure externe de [illegible] d'abord un curieux effet observé [illegible] activées et qui s'atténue quand l' [illegible] ffet se manifeste à des températures [illegible] les tensions anodiques modérées: la caractéristique i(V) présente une région à pente négative, c' [illegible] 13 et 14 indiquent les formes obtenues; sur la figure 14 le maximum et le minimum ont disparu, mais il subsiste une zone d'inflexion. Sur la figure 15 on remarque, pour une région de tensions nettement plus élevées, une deuxième zone anormale où les

[illegible]

[illegible]

[illegible]

... en abscisse. Pour comparer quantitativement ces résultats avec ceux que l'on déduit de la formule de Schottky, il suffit de relier V à E en tenant compte de ce que le diamètre externe de la cathode était de l'ordre de [illegible] mm et le diamètre de l'anode cylindrique de l'ordre de 6 mm. On trouve alors la relation numérique suivante entre la tension appliquée et le champ électrique à la surface de la cathode :

$$E = 45\ V$$

[illegible]

On trouve dans ces conditions que [illegible] inclinaison de [illegible]

[illegible]

[illegible] ons de cet effet avec la température et l [illegible] s avons observé en général que, pour un é [illegible] cathode, [illegible] Alog i diminue quand la température [illegible] parfois vers les hautes températures, ce qui p [illegible] par le fait que la charge d'espace se manifest [illegible] les températures, pour les tensions relat [illegible] que nous avons utilisées(il faudrait [illegible] semble indiquer une augmentation de [illegible] augmente; une inclinaison des couches [illegible]

entraîne u [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] que le nombre d'atomes [illegible] ble) par unité de volume, [illegible], par unité de volume, sont [illegible]

[illegible] pins opposés, lorsqu'aucun n'est excité.

[illegible] idérons les bandes correspondant [illegible] dans l'ordre des énergies croissantes, les bandes pleines suivantes: 1s, 2s et 2p, 3s, 3p et 3d, 4s, 4p, 4d et 4f, 5s, 5p et 5d, 6s et 6p. Les bandes vi- [illegible] bandes 6d et 7s; la bande libre correspondant à la plus faible énergie est très probablement l'une de ces deux bandes du thorium; nous pensons d'ailleurs que ces deux bandes se rejoignent de façon à n'en former qu'une seule, de même que certaines des bandes précédentes pouvaient aussi se rejoindre, en se recou- [illegible] et la dernière bande pleine ne rejoint pas la première bande libre, car, dans son état normal, la thorine est très peu conductrice, à température modérée, nous appellerons E_i le niveau le [illegible] composition stéréométrique. Les propriétés semi-conductrices très variées pouvant être prévues par l'intervention d'impuretés diverses. On pouvait en particulier prévoir les effets d'un traitement dans le vide (ou en atmosphère réductrice): l'ion [illegible] eut en effet capter facilement des électrons sur les [illegible] c'est l'activation qui provoque le départ de [illegible] et la transformation du nombre correspon- [illegible]

[illegible] que celle des électrons [illegible] les précisions montrent [illegible] ordinaires non

[illegible]

d'un semi-conducteur du type N avec un niveau d'impuretés.

Formules théoriques

Ces formules ont été indiquées par divers auteurs, [illegible] n'a pas toujours bien distingué les atomes d'impuretés, les niveaux d'énergie correspondants et les électrons correspondants. Nous appelons donc [illegible] le nombre d'électrons des atomes d'impuretés, ce nombre est égal à celui des [illegible] ble suivant [illegible] chaque niveau est occupé par un [illegible] électron ou par deux électrons en spins opposés; [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] voisin de N, soit [illegible] soit très inférieur [illegible]

[illegible]

Ces expressions permettent de calculer la différence de potentiel de contact entre le support et la thorine. Le calcul s'effectue en écrivant qu'à l'équilibre, le nombre d'électrons qui traversent l'interface est le même dans les deux sens. On trouve ainsi , si n est [illegible]

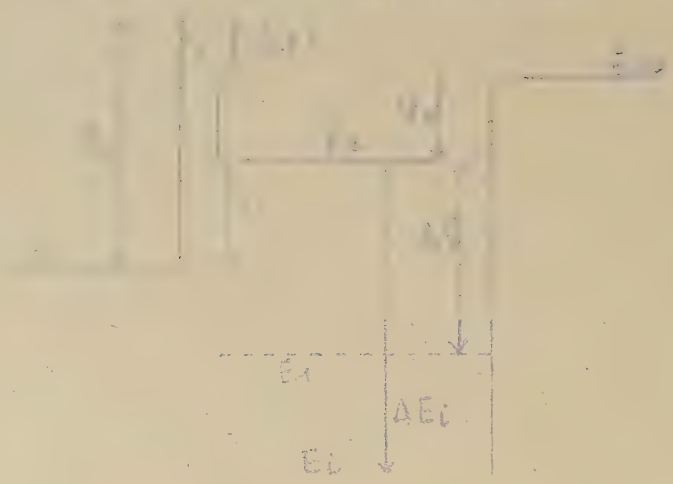


fig. 18

$$(1) \quad V = \frac{\Delta E}{2} - \frac{1}{2} kT \ln \frac{N}{\nu}$$

et si n est voisin de N:

[illegible]

la différence de potentiel de contact est:

[illegible]

[illegible] des expressions précédentes.

[illegible] le travail de sortie [illegible] et dans le second [illegible] densité de courant [illegible]

[illegible]nier cas:

[illegible] $\frac{\rho^{3/2}}{kT^{3/2}} \log\left[-\frac{\varphi_0 + \frac{\Delta E}{2}}{kT}\right]$ avec $A_0 = \frac{4\pi m_0 e k^2}{h^2}$

[illegible] le second cas on a sensiblement:

$$I = n_0 e \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \exp\left[-\frac{U_0}{kT}\right]$$

Nous avons obtenu la propriété suivante :

$$I = n_0 e \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \exp\left[-\frac{U_0}{kT}\right]$$

Dans le premier cas, on a supposé : la vitesse normale U ne dépasse pas l'un des deux termes.

$$E = \frac{m(U_0+U)^2}{2} + e^2 \exp\left[-\frac{U_0+U}{kT}\right] = U_0 + e^2 \exp\left[-\frac{U_0+U}{kT}\right]$$

Il est remarquable que les erreurs dans la théorie d'interférence sont plus importantes dans cette formule, et cet équivalent du théorème que le coefficient cachique est intermédiaire entre les valeurs α_1 et α_2 ; il est bien remarquable que l'erreur dans la théorie, de sorte qu'il ne faut pas tenir compte de cette remarque que le tracé des courbes caractéristiques dans $g_p + U$.

La conductivité de la thérmie peut étudiée plus exactement par une courbe isolée dite calculée en donnant la théorie des conducteurs métalliques. L'excitation de la conductivité σ résulte immédiatement de l'expression de n et de la formule

$$\sigma = e n \mu.$$

σ) étant la mobilité des électrons, on vérifie tout de suite. L'intérêt d'évaluation pour la conductivité est $\sigma = e n \mu$, $\frac{\sigma}{\mu}$ ne dépend ; suivant t et σ il reliée :

$$\frac{\sigma}{\mu} = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left[-\frac{U_0}{kT}\right]$$

Dans le cas d'un semi-conducteur du type n, on obtient : les erreurs sont : mêmes analogues à toutes les précédentes. Si on veut rechercher la nature de σ par exemple, la source dépend dans la bande dirigée sur σ et résulte en fonction de μ, mais particulièrement de μ pour laquelle les erreurs dépendent une combinaison exacte, on trouve (cf. fig. 10)

$$\sigma = \sqrt{2\pi} \exp\left[-\frac{U_0}{kT}\right]$$

$$\sigma = \sqrt{2\pi} \left(-\frac{U_0}{kT}\right)$$

fig. 10

Notons que les courbes ne seront pas rectilignes $\ln(\sigma/\mu)$ en $\frac{1}{T}$ et $\ln(\sigma/\mu)$ en $\frac{1}{T}$ ne sont pas droites.

$$\ln \frac{\sigma}{\mu} = \ln\left(C_1 - \frac{U_0}{kT} + \frac{1}{2}\ln T\right) = 0$$

$$\ln \frac{\sigma}{\mu} = \ln\left(C_2 - \frac{U_0}{kT} + \frac{1}{2}\ln T\right)$$

Il est plus facile de différencier les courbes $\ln\frac{\sigma}{\mu}$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

Il est aussi intéressant de comparer les résultats obtenus dans le cas d'un semi-conducteur du type n.

[illegible]

$$\frac{dW}{dt} = [illegible]$$

[illegible]

[illegible] la jonction de deux substances le coe[illegible] défini par la formule

$$\frac{dW}{dt} = [illegible]$$

[illegible] a entre les coefficient de Peltier et de Thomson [illegible]

$$[illegible] = \sigma_{T2} - \sigma_{T1}$$

[illegible]

liée par une relation très simple à $\pi_{1\to 2}$. On a:

$$[illegible] = \frac{\pi_{1\to 2}}{T}$$

Dans le cas d'un couple méta[illegible] π_{total} et par suite on a:

$$[illegible]$$

Le sens de la f.é.m. thermoélectrique est tel que la "soudure" [illegible]

[illegible] semi-conducteur du type N. Pour un semi-conducteur du type P, on obtiendrait une expression analogue, mais la f.é.m. serait de sens contraire. D'après ce qui précède on peut écrire:

$$[illegible]$$

$$[illegible]$$

[illegible] résultats.

[illegible] résultats à la lumière de [illegible] nous permettra de préciser les niveaux énergétiques de la thorine. Considérons d'abord les résultats obtenus dans l'étude expérimentale des différences [illegible]

[illegible]

[illegible] approximativement la valeur de [illegible]. Pratiquement cette identification est difficile, car les variations de V_o que permettrait de prévoir la figure 20 sont beaucoup plus faibles que celles qui ont été observées. On trouverait d'ailleurs une valeur de N de l'ordre de 10^{20}, ce qui semble bien élevé; cette valeur serait d'ailleurs du même ordre que celle de ν et l'on se trouverait dans la zone de transition [illegible] leurs relatives de n et [illegible]; un tel [illegible] tivité (Ch. XI): il semble que kT soit toujours très inférieur à ΔE et [illegible] très supérieur [illegible] inférieur à N. Les tempéra[illegible] doivent donc être considé[illegible]

[illegible]

[illegible] change.

Le fait que la courbe donna[illegible] pour une température assez basse [illegible] faire intervenir une transition pour [illegible] le transition s'est aussi manifes[illegible] [illegible] rs hypothèses doivent être [illegible] dans la pente de la doite de [illegible] par le changement de travail de sortie [illegible] que nous venons d[illegible] [illegible] tous occupés par des électrons au zéro absolu, cela [illegible] de l'existence des défauts du réseau dont certains é[illegible] [illegible] que la température s'élève; lorsque la thorine est refroidie ils tendent à [illegible] [illegible] qu'il faudrait pour que les défauts gelés deviennent des impuretés. Le calcul permettant d'obtenir n repose sur le fait que les électrons excités dans la bande libre sont susceptibles de retourner sur les niveaux d'impuretés du fait des [illegible]

$$\frac{(n+1)}{N-n} = 2\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right],$$

cette formule supposant toujours que n est très inférieur à N. Si n est très supérieur à N_0, on conçoit que l'influence des défauts du réseau soit faible et effectivement la formule ci-dessus se réduit à la formule donnée précédemment. Si au con-

[illegible]

$$\frac{N_0}{N_0} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right]$$

[illegible]

[illegible] e pour que nous puissions en [illegible] de cette température de transiti[illegible] [illegible] qui permet de la calculer:

$$[illegible] = \left(\frac{2\pi m k T_i}{[illegible]}\right)^{3/2} [illegible] \left[-\frac{\Delta E}{[illegible]}\right]$$

[illegible] ce qui concerne [illegible] électrons traversant [illegible]

$$U = \Delta E - kT \ln \frac{N}{N_0}.$$

[illegible] nement voisine de ΔE.

L'explication qui précède paraît donc très satisfai- [illegible] les autres possibilités. [illegible] clair d'après ce que nous [illegible] peut y avoir plusieurs sortes d'impuret[illegible] par des électrons au zéro a[illegible] de Richardson formée de deux [illegible] [illegible] c'est la [illegible]

[illegible]

[illegible] ...tats. On peut [illegible] V_0 avec T dans [illegible] des [illegible] intervenir alors [illegible] du type P. Un tel mécanisme est possible [illegible] qu'il y a entre la bande pleine et la [illegible] and nombre de niveaux d'impuretés. [illegible] canisme, prépondérant aux basses températures [illegible] épondérant ensuite devrait normalement être ac[illegible] ette variation de V_0.

[illegible] ructure pureuse du [illegible] avoir non seulement [illegible]

[illegible] par la thorine de sorte que cet effet ne doit pas intervenir dans la théorie de l'émission. Par contre on peut envisager plusieurs mécanismes de l'é[illegible]

[illegible] ce du revêtement. Si ce mécanisme explique l'émission que nous avons obtenue dans certains cas peut-être, il semble n'intervenir le plus souvent que [illegible], on a expliquement mal en effet dans cette théorie les variations considérables que nous avons obtenues pour le travail de sortie; la théorie de de [illegible]oer devrait en effet conduire à un travail de sortie constant en principe, encore que l'on puisse expliquer quelques variations du travail de sortie tout en maintenant le mécanisme

[illegible] éventualités [illegible] nous venons d'envisager ne sont [illegible] urrait notamment faire jouer un [illegible] erficiale ou à une couche exter[illegible] s'en tenir à celle des explica[illegible] plausible: la thorine [illegible] pour chaque état d'ac[illegible] les électrons seuls expli[illegible] en outre des défauts de re[illegible] des niveaux d'impuretés

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] on peut écrire:

[illegible]

[illegible]

[illegible] l'exposant dans l'exponentielle était $\varphi_0 + U/kT$, dont [illegible] ve seulement que, quand T varie, U varie en fonction de T de [illegible] sion on obtenait toujours pour $\log i/T^n$ (en fonction de φ une droite). Dans ces conditions le fait que la valeur de [illegible] vée expérimentalement en adoptant l'ancienne formule de R [illegible] température conformément à ce que nous avons déjà trouvé. L'écart obtenu permet de préciser quantitati[illegible] tion de U. L'expression théorique de [illegible] tion sensiblement linéaire avec [illegible] si l'[illegible] diaire de la val[illegible] tenue à l'aide [illegible]

[illegible]

[illegible] bes donnant V_0 en fonction de T (ou de 1/T) permettent d'obte- [illegible] beaucoup plus faible et tout à fait anormale.

Il faut déduire de cette dernière observation que cer- [illegible] pour expliquer les variations de V_0 observées. On peut d'abord considérer qu'il existe une chute de température à travers le revêtement de sorte qu'il faudrait faire intervenir une différence de potentiel de Thomson à travers le revêtement; le sens de celle-ci expliquerait bien une diminution de V_0 quand la tem- [illegible] La première condition est vraisemblablement remplie, mais il [illegible] serait encore obligé d'admettre un gradient élevé pour expliquer les résultats obtenus; cette augmentation de l'effet Thomson avec la température est d'ailleurs en désaccord avec la théorie semi-conductrice. Dans ces conditions il faut admettre que cette théorie, sous sa forme schématique, est insuffisante pour [illegible] sibles pour les électrons entre les niveaux d'impuretés et la [illegible] cherchant une représentation intuitive du travail de sortie. Dans cette représentation on fait intervenir le travail nécessaire pour placer un électron sur un ion à l'intérieur du cristal; il est clair que le travail nécessaire pour le placer sur un ion très voisin de la surface est plus faible. Dans ces con- [illegible] bas que ceux de [illegible] peut expliquer des variations de différences de potentiel de contact avec la température car ces niveaux agissent plus ou moins efficacement comme trappes et il en résultera une charge d'espace au voisinage de la surface ainsi qu'une variation du [illegible] sortie(20). Des différences de potentiel intervien- [illegible] près de la surface [illegible] et Loosjes dans le cas des cathodes à oxydes ordinai- [illegible] Cette zone peut expliquer non seulement la variation [illegible] de la pente des droites de Langmuir.

[illegible]

[illegible]

[illegible] d'activation. En général un enrichissement du film s[illegible]ficiel tend à produire une diminution de A et φ. Dans ces [illegible]ditions des mesures de toutes sortes sont nécessaires pour [illegible]ciser chaque point, ne serait-ce par exemple que la valeur [illegible] N, pour laquelle il est intéressant de faire aussi des mesures [illegible] d'effet Hall en plus de mesures directes; il serait surtout i[illegible]téressant de comparer le comportement d'un cristal unique à c[illegible] [illegible] qu'il n'y a pas pour la thorine de film [illegible], tout au moins dans les conditions usuelles; nous avons déjà si[illegible] [illegible]tionnement. On peut aussi considérer que l'émission n'est pas [illegible] il existe dans les pores du dépôt un gaz électronique; on pourrait même faire intervenir une émission électronique à l'inter[illegible] la bande libre de la thorine ou par l'intermédiaire des pores, cette émission interfaciale s'ajoutant à l'émission propre de la thorine, comme dans certaines théories de l'émission des cathodes à oxydes ordinaires en régime p[illegible]

L'interprétation des [illegible] d'activation doit être recherch[illegible] à oxydes ordinaires. Pour ces dernières [illegible] par les divers auteurs s'accordent assez [illegible]

[illegible]

[illegible] té proportionnelles quel que soi [illegible] mais la variation du travail de sortie [illegible] doit être attribuée à une variation de ΔE et non de [illegible] ainsi que nous l'avons vu, cette dernière grandeur est sensiblement proportionnelle à T de sorte que ces variations se ma[illegible] [illegible] sont donc inexactes.

Pour la thorine nous avons également observé une diminution de φ [illegible] jusqu'à une température de l'ordre de 2200°K; cette diminution de φ était accompagnée d'une diminution de A. Une diminution de φ a aussi été observée par d'autres expérimentateurs qui l'ont attribuée à [illegible] de ΔE. [illegible] d'impuretés [illegible] les trappes dûs aux défauts figés du réseau: la profondeur de [illegible] même en admettant que ΔE ne varie pas nous avons vu que le tra[illegible] tion de ces trappes est forte ou faible. Nous avons vu aussi [illegible] ne semble pas qu'elles puis[illegible] acceptable. Si φ_0 ne varie pas [illegible] riera pas et par suite A doit [illegible]; seules les explications fai[illegible] leurs sortes d'impuretés peu[illegible] diminution de A; mais cette in[illegible] surtout pour les états très [illegible] de la droite de [illegible] nous avons pu cons[illegible] pas (abtement rectiligne

[illegible] de A peut s'expliquer à la [illegible] tration en impuretés et par [illegible] réflexion. Les variations [illegible] ciel et par suite un abaissement du potentiel [illegible] que A diminue en raison de l'augmentation du coefficient de réflexion et aussi de la diminution du nombre d'atomes d'impure- [illegible] avec la température de traitement, mais A continuera à diminuer, [illegible] ment intense à partir de 2150°K que le recouvrement diminue; par suite φ augmente et A augmente aussi en raison de l'importante production de thorium et de la diminution du coefficient de réflexion.

Nous avons remarqué que lors des variations de A et φ sous l'effet des traitements, une relation linéaire entre log A et φ était souvent conservée. Une telle [illegible] observée sur d'autres cathodes. Elle n[illegible] der dans notre interprétator car elle [illegible] ses façons. Veenemans (27) en [illegible] considérant les effets d'u[illegible] vement sur A et φ. Il est [illegible] explication est la plus simple.

Il convient [illegible] très poussés ne conduisent plus à une augmentation de l'émission

quelle-meme l'ec

suppose. Nous pensons en fait que

grande quantité de thorium libre

dont le mécanisme peut alors changer; on peu

par exemple que le mécanisme de la théorie de de

vient alors , mais on peut envisager seulement que

d'un noircissement est liée à une espèce de coagul

tomes de thorium accompagnée d'une importante variat

riétés rayonnantes, l'émission thermionique n'étant

appelle le processus de la

es émulsions photo

de celui que nous avons obtenu pour

est peut-être très différente; cela

sence de gaz (50), présent dans le tube ou libéré par la ca-

ode ou l'anode, qui empoisonnerait l'émission. On retrouve l'

plication avancée par plusieurs auteurs dans le cas de la tho-

La théorie semi-conductrice permet aussi d'expliquer

sent les niveaux d'énergie dans la zone externe, ce qui y

une augmentation de la densité électronique; cet effet

dans un semi-conducteur de type , Une formule

peut aussi agir indirectement de façon

atomes métalliques adsorbés peuvent,

donneurs d'électrons qui

charge d'espace s'établissent

certains cas le travail de

sorbée. On pourrait expliquer ainsi l'augmentation du travail de sortie par un traitement très poussé d'accompagnant la disparition d'un important film de thorium.

BIBLIOGRAPHIE

(1) [illegible] J. Fales, Phys. Rev., 70, 1946, 314.
A.L. Reimann, Phil. Mag., 33, 1938, 672.
[illegible] Elektrochem. Zeitschr., 3, 73, 1941.
(2) C.W. Richardson, Phil. Mag., 16, 1908, 641.
L.A. Dorman, Phys. Rev., 15, 1925, 795.
I.R. Kellar, Phys. Rev., 15, 1920, 077.
J.G. Koller et T. Oviedo, Intern. J. Gravit. Relat. and [illegible] Lemb., 27, 1928, 74.
A. Kohlo, J. Phy. Phys., 16, 1930, 737.
W.B. Ferris, RCA Review, 10, 1949, 131-149.
H. Lindman et Rendl, Phys. Rev., 29, 1927, 800.
W.B. Nottingham, Phys. Rev., 47, 1935, 74.
A.L. Reimann, Thermionic Emission, Chapman & Hall, 1934.
W. Kluge et W. Nass, Zeits. f. tech. Phys., 19, 1938, [illegible]
F.Y. Yen, Sci. Rep. Nat. Tsing Hua Univ., A4, 1947, 390
R. Chevallier, Ann. de Radio, 3, 1946, 208.
P. Cayle et R. Chevallier, Comptes Rendus, 219, 1944, [illegible]
R. Chevallier, Le Vide, 5, 1950, [illegible]
R. Herzog, J. Phys. Rad., 1, 1931, 145-156.
(3) A. Eisenstein et J.R. Young, Phys. Rev., 75, 1949, 717.
I.L. Sparks, Bull. Am. Phys. Soc., 26, 1951, 9.
(4) W. Schottky, Ann. d. Phys., 44, 1914, 1011.
(5) C. Kleppner, Proc. Roy. Soc., 190 A, 1947, 376-393.
(6) C.W. Hung, J. Appl. Phys., 17, 1946, [illegible]
(7) I. Langmuir, Phys. Rev., [illegible], [illegible]
W. Schottky, [illegible], [illegible]
T.C. Fry, Phys. Rev., [illegible], 1924, [illegible].
I. Langmuir et K.B. Blodgett, Phys. Rev., 22, 1923, 347.
(8) A.L. Reimann, Thermionic Emission, p. 60.
(9) A.M. Andrianov, J. Phys. URSS, 9, 1945, 60.
E.A. Coomes, J. Appl. Phys., 17, 1946, 647.
A.H. Boot et J.T. Randall, J. Instn. Elec. Engrs., [illegible] 1946, 928.
A. Eisenstein, ~~J. Appl.~~ Phys. Rev., 72, 1947, 531.
W.E. Mutter, Phys. Rev., 72, 1947, 531.
R. Loosjes et H.J. Vink, Philips Res. Rep., 2, 1947, 190
W.R. Ferris, Loc. cit.
(10) E.A. Coomes, E.G. Brock et A.L. Roude, Bull. Amer. Phy Soc., 26, 1951, 29.
E.A. Coomes et W.B. Laberge, E.G. Brock et Fr. Roude, [illegible] Finn et W.B. Laberge, Phys. Rev., 81, 1951, 319.

Reimann, Loc. cit.
Mott and H. Jones, The theory of the [illegible] Alloys, Oxford, 1936.
N.F. Mott et R.W. Gurney, Electronic Proc[illegible] in Ionic Crystals, Oxford, 1940.
F. Seitz, The Modern Theory of Solids, Mac Graw-Hill, New-York, 1940.
H.C. Torrey et C.A. Whitmer, Crystal Rectifiers, Mc Graw-Hill, New-York, 1948.
[illegible]
G. Hermann et S. Wagener, Loc. cit.
(16) P.R.A. Nijboer, Proc. Phys. Soc., 51, 1939, 575.
Mott et Gurney, Loc. cit., p. 159.
(17) J.H. de Boer, Electron emission and Adsorption Phenomena, Cambridge, 1935.
(18) D.A. Wright, Proc. Phys. Soc., 62, 1949, 188-203.
W.E. Danforth, Proc. IRE, 39, 1951, 485-489.
(19) P.P. Berdennikowa, Phys. Z. Soviet., 2, 1932, 7[illegible].
H. Fritz, Mikrochemie, 17, 1937, 191.
H. Isensee, Z. Phys. Chem., 35 B, 1937, 509.
C.H. Prescott et J. Morrisson, J. Amer. Ch. Soc., 60, 1938, 3047.
[illegible]
(20) J. Bardeen, Phys. Rev., 71, 1947, 717.
(21) R. Loosjes et G.J. Vink, Le Vide, 5, 1950, 731-8.
(22) Y. Ishera et A. Takehari, Bull. Chem. Soc., Jap., 15, 1940, [illegible]
[illegible] Inst. Tohoku Univ., A2, 1950, 167-86.
[illegible] Theor. Phys. URSS, 21, 1951,

(2a) [illegible] et [illegible], Wiss. Veröff. a. d. Siemens Lan-
dern, 11, 1932, [illegible].
[illegible] et [illegible], [illegible], [illegible], 1932, [illegible].
[illegible] et [illegible], [illegible], [illegible], [illegible], [illegible], 1941, [illegible].
(2b) [illegible], [illegible] et [illegible], [illegible], [illegible], [illegible], 1941, [illegible].
[illegible], Loc. cit.
[illegible] et [illegible], Loc. cit.
[illegible] et [illegible], Loc. cit.
(2c) [illegible], Phys. Rev., [illegible], 1931, [illegible].
[illegible] et [illegible], Phys. Rev., [illegible], 1937, [illegible].
[illegible] et [illegible], Phys. Rev., [illegible], 1937, [illegible].
(2d) [illegible], Nederlandsch Tijds. Natuurkunde, [illegible], 1947, [illegible].
(2e) [illegible] et [illegible], Phys. Rev., [illegible], 1951, [illegible].
[illegible], Rev. Modern Phys., [illegible], 1948, [illegible].
[illegible], [illegible], [illegible], [illegible], [illegible].
[illegible] et [illegible], Phys. Rev., [illegible], 1950, [illegible].
(2f) [illegible], Phys. Rev., [illegible], 1950, [illegible].
[illegible] et [illegible], [illegible], [illegible], [illegible], [illegible].
(2g) [illegible], [illegible], [illegible], [illegible], 1947, [illegible].
[illegible] et [illegible], Loc. cit. et [illegible], [illegible], [illegible], 1952, [illegible].
[illegible] et [illegible], [illegible], [illegible], [illegible], 1951, [illegible].
[illegible] et [illegible], Loc. cit.
(3a) [illegible], [illegible], [illegible], 11, 1947, [illegible].

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

dans l'hydrogène et dans le vide à haute temp[illegible] de thorium libre). Quelques indications ont [illegible] nées par Wright; nous avons en outre signal[illegible] tats de Hanley. Le travail le plus important est [illegible] forth et Morgan (2), mais les résultats sont [illegible] cohérents (3). C'est que les mesures sont délicates (grandes [illegible] le phénomène et des effets parasites.

[illegible]

Tubes expérimentaux.

Pour mesurer la conductivité de la thorine il faut [illegible] rer la résistance. Cette méthode nous servira au chapitre suivant; il convient alors d'opérer avec des sondes très fines de [illegible] vent être interprétés car le volume dont on mesure la résistan[illegible] produisent aux contacts électrode-oxyde. Il est plus sûr d'em[illegible] rendre compte si la loi d'Ohm est vérifiée, car on ne sait pas [illegible] outre prévoir le chauffage du corps: nous ne pouvions commodé[illegible] un ensemble de deux fils voisins.

Ainsi nos tubes expérimentaux comprenaient deux fils [illegible] de 0,1 [illegible] de diamètre, tenus bien parallèlement, [illegible] (cela [illegible] par l'adjonction de deux petites plaques de mi[illegible] deux fils à leurs extrémités). La thorine était [illegible] ent enrobés dans la thorine. L'électrophorèse devait [illegible] de façon spéciale: il ne suffit pas en effet de [illegible] dans des conditions permettant l'obtention d'un bon [illegible] pôt sur chaque fil, car en général ces dépôts se soudent mal [illegible] entre eux et la surface de contact obtenue est faible et mal [illegible] thorine entourant chacun des fils ou même deux cylindres légè-

[illegible]

[illegible]

La thorine étant chauffée par l'intermédiaire d[illegible] fils de tungstène [illegible] deux fils. Mais il convient de remarquer que des courants di[illegible] vers passent dans la thorine: il y a des courants dûs aux t[illegible] sions de chauffage qu'il faut distinguer de celui qui circul[illegible] d'un fil à l'autre et qui est dû à une tension auxiliaire ap[illegible] nier si les deux tensions de chauffage sont les mêmes, sino[illegible] en existe une composante dans sa direction. Nous avons ado[illegible] la résistance d'un élément de volume limité latéralement par des lignes de courant et dont les extrémités sont en moyenne équipotentielles. Le courant moyen produit à travers la thorine du fait des tensions de chauffage est alors en principe nul mais cependant il convient d'éviter même une tension alternative aux bornes de la résistance à mesurer, ne serait-ce que d[illegible] l'éventualité d'un effet redresseu[illegible] fils de tungstène. C'est [illegible] sur la résistance à étud[illegible] extrémités des deux fils, choisies une fois pour toutes) un [illegible] densateur de grande capacité (50 microfarads) destiné [illegible] te capacité est qu'au cours des mesures elle [illegible] se charge[illegible]

mais aussi la f.é.m. thermoélectrique [illegible]

[illegible] la mesure de la résistance il est bon que la température [illegible]

[illegible] électrique un gradient assez élevé sera évalué avec plus de [illegible]

[illegible] on applique une [illegible]

tension variable continue et on lit le courant qui en résulte [illegible]

[illegible] porte comme une pile et permet de mesurer sa résistance et sa [illegible]

[illegible] qu'elle constitue. Ces mesures de grandes résistances sont d'ail- [illegible]

[illegible] qui concerne l'isolement électriques des différentes portions des circuits; il subsistait toutefois une résistance de fuite que nous avons mesurée pour effectuer la correction ; pour l'ob- [illegible]

[illegible] être considérée comme infinie.

Mesure de la f.é.m. thermoélectrique.

Les deux méthodes qui précèdent permettent de mesurer la f.é.m. thermoélectrique; leur précision est toutefois médiocre, d'ailleurs il convient de la mesurer indépendamment de R [illegible] de la thorine, en raison de la grande variabilité de celle-ci avec la température. C'est pourquoi nous avons utilisé essentiellement une autre méthode qui nous a donné des résultats bien reproductibles. Cette méthode consiste à utiliser une capa-

sité est permise par le tampon, non plus la grande sensibilité des expériences précédentes, mais une capacité shunt à diélectrique aussi parfait que possible et aux rendus de charge. Lorsqu'un gradient de température est appliqué à la thorine, la capacité se charge sous une tension égale à la f.é.m. thermoélectrique (cette charge peut être très lente). Dans cette position le circuit extérieur est ouvert; on coupe alors le court-circuit (ce qui revient à scinder la portion de circuit constituée par la thorine) et aussitôt on décharge la capacité dans un galvanomètre balistique; l'élongation maximum est mesurée et on en déduit la f.é.m. thermoélectrique. Cette méthode est préférable à la méthode potentiométrique où à la mesure directe à l'aide d'un électromètre. Il faut d'ailleurs considérer qu'il y a un grand nombre de f.é.m. en parallèle et que f.é.m. ne sont toutes identiques en raison du refroidissement des bouts: la température moyenne et le gradient de température sont plus faibles vers les bouts. Or, si l'on considère deux sources de même sens en parallèle, de f.é.m. e et e' et de résistances intérieures r et r', on trouve que la différence de potentiel entre les bornes de l'ensemble est

$$V = \frac{e r' + e' r}{r + r'}$$

si e' est plus petit que e et r' plus grand que r, V sera inférieur à e. Précisément la f.é.m. thermoélectrique est plus faible vers les bouts et la résistance plus grande; dans ces conditions la mesure fournira trop exactement la f.é.m. moyenne, et nous lisons le gradient de température.

Mesures en courant alternatif.

Nous avons aussi mesuré l'impédance de la thorine en courant alternatif. Nous avons employé seulement le cas de courant à 50 périodes. Il suffit d'appliquer une tension alternative (sans mettre le capacité en parallèle sur la thorine). Mais sans tension appliquée on décèle un courant alternatif à travers la thorine provenant des tranches de chauffage et de tension parasites. Dans le voisinage du courant alternatif on applique une tension continue jusqu'à l'extinction de cette tension (en tenant compte [illegible] de la tension). Ce courant est mesuré par l'intermédiaire d'un oscillographe [illegible] courbe, la valeur et la phase de la tension par rapport à celle du courant. On pouvait ainsi [illegible] tension sinusoïdale était [illegible] ge. La thorine se présente [illegible] shuntée par une capac[illegible] un condensateur dont [illegible] Le courant est bien [illegible] la résistance et [illegible] aux basses températ[illegible] la capacité est fai[illegible]

[illegible]nt plus grande que la capacité à [illegible] étude du pouvoir inducteur spécifique de l[illegible] imprécise.

[illegible]ts particuliers.

Dans les expériences précédentes o[illegible] électrodes et surtout des effets d'activation par le passage du [illegible] une croissance du courant. Il y a lieu de considérer d'autre part l'effet redresseur: nous avons constaté l'existence de cet effet en interposant sur le circuit alimenté en courant alternatif un microampèremètre pour courant continu; on repérait en même temps sur l'oscillographe la composante alternative. Quelques précautions sont nécessaires pour une mesure correcte de l'effet redresseur, dont on peut d'ailleurs déceler la nature [illegible] courant dû à la f.é.m. thermoélectrique) du fait de l'existence des tensions parasites. On devra donc repérer la tension para[illegible] lorsque la tension appliquée est nulle (car on ne peut mettre un voltmètre directement entre les bornes de la thorine, ~~car~~ sa résistance ~~est~~ trop grande). D'une façon générale, dans la mesure où la loi d'Ohm est vérifiée, on pourra, lorsqu'on appli[illegible] es de la thorine à l'aide de l'oscillographe: C'est à chaque [illegible] mais le courant redressé n'est pas la somme des courants redressés dûs à chaque tension car il ne s'agit plus là d'un phénomè[illegible] appliquée soit en opposition de phase avec celle qui est dûe aux tensions parasites: la tension totale commencera par dimi[illegible] s'annulera et changera de sens (plus exactement sa [illegible] gera de 180°); l'effet redresseur ne changera pas [illegible] appliquée aura la forme d'un V, le minimum (qui résulte de la [illegible] moélectrique) correspondant à une tension alternati[illegible] aux bornes de la thorine; en fait le courant redressé augmente constamment avec la tension aux bornes de la thorine. Cela permet d'interpréter les résultats des expériences où l'on fait varier le sens de la tension alternative appliquée (le dé[illegible] r rapport à la tension parasite varie de 180°) et de [illegible] la tension alternative parasite par rapport à la tension appliquée, ainsi que le sens de l'effet redresseur).

Ces divers effets peuvent provenir de la thorine elle-

dèse ou des interfaces tungstène-thorine; par des variations de la grandeur et du sens du gradient de température on pourra préciser souvent ses points, les effets d'interface étant dirigés en particulier l'activation par le passage du courant à une origine interfaciale et elle sera importante en raison des grandes surfaces de contact entre le tungstène et la thorine; cette influence de l'interface ne peut être limitée que par l'utilisation de courants faibles; nous étudierons au chapitre suivant le comportement de la thorine seule aux grandes densités de courant. On pourra toutefois limiter les évolutions provoquées par les interfaces en changeant souvent le sens du courant dans la thorine (nos mesures étaient faites alternativement dans un sens et dans l'autre) et en ne le faisant passer que le temps strictement nécessaire aux mesures. Il faut d'autre part éviter que les mesures ne soient faussées par une évolution progressive d'origine thermique de la thorine (certaines expériences comme le tracé d'une caractéristique demandent en effet un certain temps). C'est pourquoi nous avons toujours utilisé la méthode de " l'aller et retour" qui consiste par exemple pour le tracé d'une caractéristique courant-tension à faire croître la tension, puis à la faire décroître; la moyenne des résultats correspondra à l'état de la thorine au milieu de l'expérience.

Mesure de la conductivité thermique.

Notre tube expérimental permet aussi d'évaluer la conductivité thermique de la thorine. Soit W la puissance fournie au premier fil de température T, et W' la puissance fournie au second de température T', supposons T > T' (et par suite W > W'). On peut considérer qu'il y a un dépôt sur chaque fil et qu'en première approximation tout le dépôt du premier fil est à la température T et celui du second à la température T', la variation de température se produisant seulement dans une région relativement restreinte entre les deux fils; cela résulte d'ailleurs de l'observation pyrométrique des dépôts. Dans ces conditions on peut considérer qu'une partie de la puissance W est perdue par rayonnement du dépôt correspondant tandis que le reste, w, est fourni à l'autre fil dont le dépôt rayonne la puissance W'+w. On peut écrire:

$$W = S e \sigma T^4 + w \quad , \quad W' + w = S e \sigma T'^4$$

Toutes les grandeurs figurant dans ces formules peuvent être mesurées, sauf w que l'on déterminera ainsi de deux façons. Il vaut mieux toutefois éliminer les termes du tube qu'il ne sont pas connus avec une bonne précision, on pourra [illegible] en éliminant e entre les deux équations de [illegible]

$$w = \frac{[illegible]}{[illegible]}$$

W et W' étant voisins ainsi que T et T', on pourra [illegible]

$$\frac{w}{W} = \frac{1}{2} \cdot \frac{W-W'}{W} - 2\,\frac{T-T'}{T}$$

Nous [illegible] σ est obtenu directement à partir des grandeurs mesurées, on obtient alors la conductivité thermique k par application de la formule classique:

$$w = 2\,k\,(T-T')\,\frac{1}{x\,s}\,,$$

x étant l'épaisseur de thorine entre les deux noyaux et s la surface de contact des deux dépôts. Qualitativement on se rend facilement compte de la faible valeur de la conductivité thermique par une modification de la température de l'un des fils en faisant varier la puissance qui lui est appliquée: la température de l'autre fil varie peu.

II- RESULTATS.

Conductivité électrique

Tant que la tension appliquée reste suffisamment faible, nous avons constaté que la loi d'Ohm est vérifiée; nous [illegible] alors la valeur de la résistance pour les faibles densités de courant. L'ensemble des résultats concernant cette résistance R pour un tube donné peut alors être représenté sur un graphique obtenu en portant en abscisse l'inverse de la température absolue et en ordonnée le [illegible] à qui [illegible] une constante additive près, le logarithme de la conductivité σ. Nous décrivons successivement plusieurs courbes de façon à préciser l'influence des traitements thermiques. Les coordonnées ont été choisies car, d'après la théorie semi-conductrice, on doit s'attendre à obtenir des courbes rectilignes au moins dans certaines régions. Pour obtenir la conductivité à partir de la résistance mesurée, il faut préciser les dimensions du non-élément; leur forme est assez complexe, mais nous pouvons en gros les considérer comme ayant une section moyenne de 2,5 mm² et une longueur moyenne (intervalle entre les deux fils de tungstène) de 0,25 mm. Dans ces conditions on trouve que la conductivité exprimée en $(\text{ohm} \times \text{cm})^{-1}$ est mesurée par le même nombre que la résistance en ohm. Cette relation n'est qu'approximative pour nos divers tubes et il faut considérer que les variations relatives de σ sont beaucoup mieux connues que les valeurs absolues.

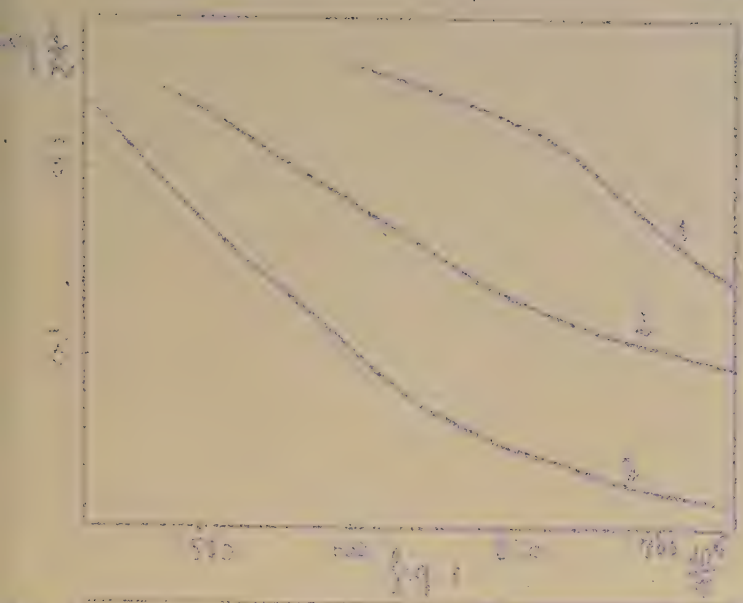
Les figures 1 à 3 représentent les résultats obtenus pour plusieurs tubes expérimentaux; les dépôts sur chaque fil était relativement épais (au moins 100 microns) de sorte que l'activation thermique est lente et relativement faible, surtout si l'on considère que l'on a pas réalisé d'activation par le passage du courant. Nous pouvons en déduire le comportement moyen de la thorine. La valeur initiale de la conductivité est relativement grande et elle croît d'abord très vite avec la température. Vers 1500°, cette croissance s'atténue beaucoup et l'on peut alors observer une décroissance si on laisse

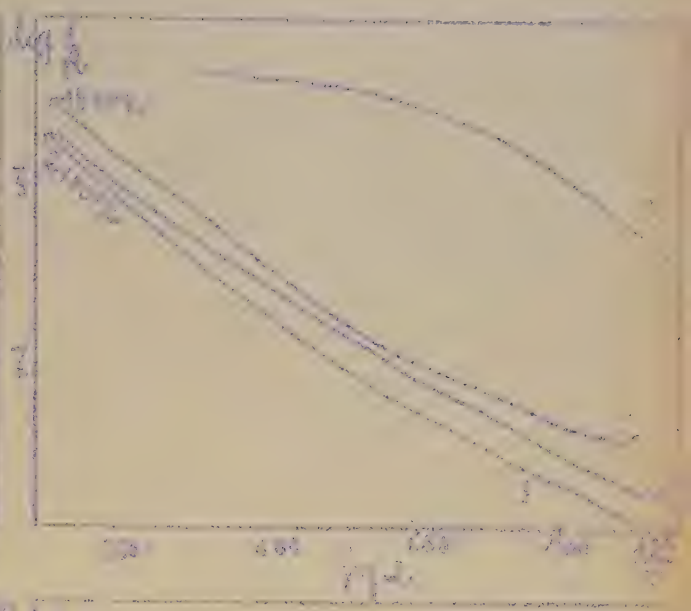
la thorine suffisamment longtemps à une température de cette zone, car à cette température la résistance augmente au cours du temps. Il se produit donc une évolution de la thorine. Une nouvelle courbe obtenue alors se place nettement au-dessous de la première et sa pente est plus régulière. Cette évolution progresse jusque vers 1500°K où l'on est arrivé à une stabilisation. Au delà s'amorce une évolution tendant à diminuer la résistance mais elle se manifeste surtout aux basses températures, les résultats aux autres températures restent presque inchangés, tant que l'on a pas réalisé une bonne activation thermique ou par le passage du courant.

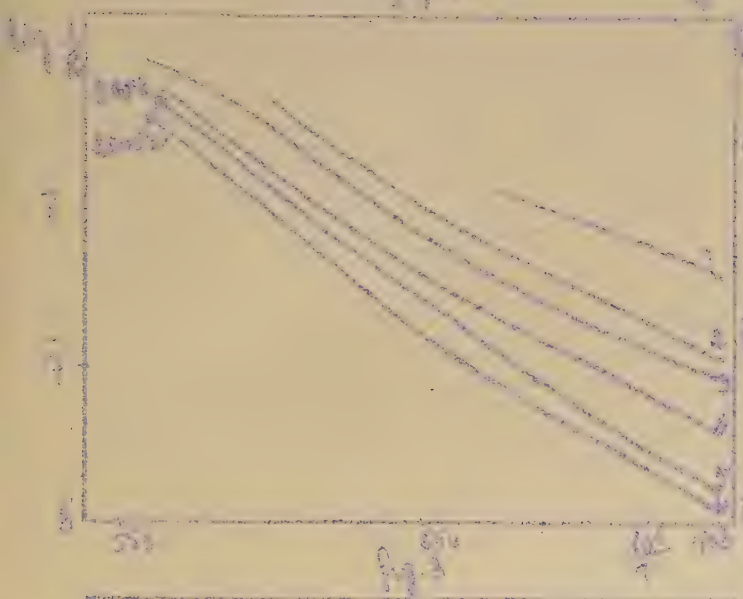
Ces résultats peuvent s'interpréter facilement en faisant intervenir les phénomènes que nos études antérieures nous ont permis de préciser. Les valeurs initiales correspondent à une thorine amorphe dans laquelle commence à apparaître progressivement du thorium libre. La conductivité augmente rapidement quand la température s'élève. C'est la cristallisation progressive qui doit expliquer les conductivités plus faibles obtenues ensuite; on arrive ainsi à une état assez stable au point de vue de la conductivité. La libération de thorium produite par des activations de plus en plus poussées amène ensuite la croissance de la conductivité. Si nous laissons de côté les premières mesures pendant lesquelles la thorine évolue, on voit que les courbes peuvent en général être considérées comme formées de deux parties sensiblement rectilignes se raccordant dans une zone (correspondant à une température de l'ordre de 1550°K pour un état assez peu activé). Un tel résultat est en accord avec une structure semi-conductrice de la thorine. Le fait de trouver une courbe formée de deux demi-droites indique l'existence de deux énergies d'activation correspondant à deux mécanismes de conduction, qui interviennent en parallèle. Aux températures élevées c'est le mécanisme à grande énergie d'activation qui intervient, aux basses températures c'est l'autre. Sur la nature de ces deux mécanismes on en est réduit à des hypothèses. En admettant que la conductivité soit ionique, on peut expliquer les deux énergies d'activation en faisant intervenir les deux sortes d'ions; on pourrait aussi envisager, comme dans la théorie de Fowler et Wilson (5), une conductivité ionique aux basses températures et électronique aux températures élevées. Nous pensons en fait que la conductivité est toujours essentiellement électronique car une importante conductivité ionique devrait produire des effets interfacieux plus importants que ceux que nous avons observés. Dans la conductivité électronique on peut distinguer la conductivité intrinsèque et la conductivité provenant de l'existence de niveaux d'impuretés; seule la conductivité obtenue dans la zone des hautes températures peut s'expliquer comme une propriété intrinsèque de la thorine; on constate bien d'ailleurs que dans cette zone les résultats obtenus varient assez peu avec l'état d'activation; toutefois une bonne activation amenait une nette augmentation

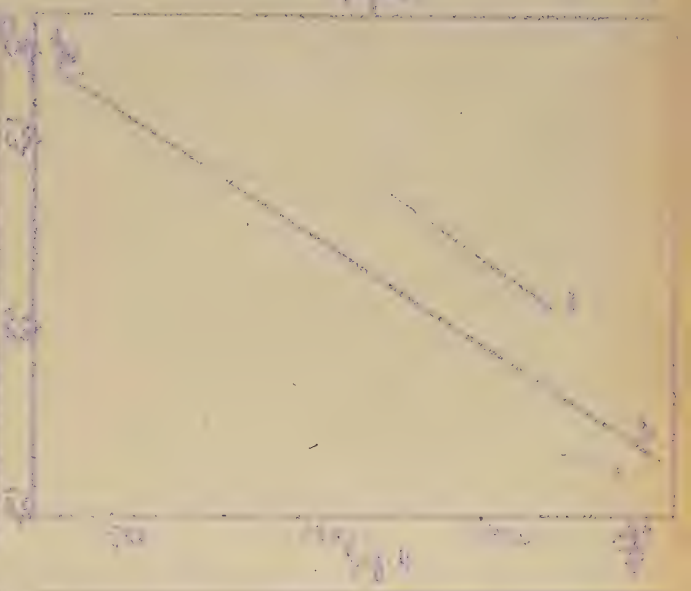
de conductivité dans cette zone également, qui pouvait, surtout pour les revêtements peu épais, s'étendre à toutes les températures envisagées (fig. 4); donc si l'hypothèse de la conductivité intrinsèque apparaît très plausible, on pourrait aussi faire intervenir dans cette zone un niveau relativement bas d'impureté. Aux basses températures c'est au contraire certainement le niveau fondamental d'impureté qui se manifeste. Les deux énergies d'activation sont de l'ordre de 1 et 3 eV.

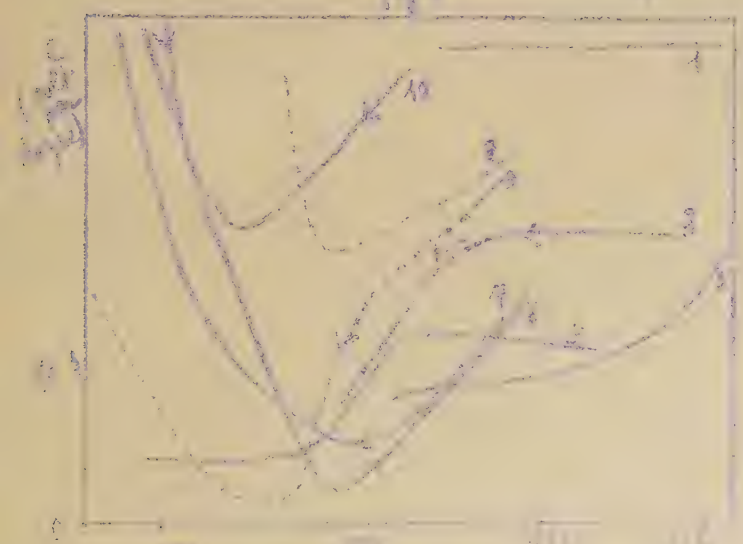
Les phénomènes sont rendus plus complexes par le fait que nous utilisons une poudre de thorine. Il faut alors envisager un mouvement d'électrons à l'intérieur des grains, à la périphérie des grains ou à l'intérieur des pores du revêtement; il faut envisager en outre le passage des électrons d'un grain à l'autre de sorte que l'électron dans son trajet à travers la thorine se trouve dans des conditions très variées car il traverse des zones très diverses. Il y a plusieurs sortes de résistances en série. Le point le plus important est peut-être celui qui a été suggéré par Loosjes et Vink (6), à savoir l'existence de deux mécanismes de conduction en parallèle dont l'un serait un déplacement d'électrons à travers les cristaux et l'autre par les pores. Ce dernier effet pourrait alors être celui qui se manifeste aux températures élevées. L'énergie d'activation correspondante doit être égale au travail de sortie. La valeur trouvée est bien du même ordre de grandeur que le travail de sortie correspondant, pour une cathode peu activée. Cette valeur semble toutefois se maintenir quand le travail de sortie diminue, ce qui est un argument contre cette interprétation; un résultat analogue a été obtenu pour les cathodes à oxydes ordinaires (7). Cela n'est toutefois pas absolument incompatible avec la théorie de Loosjes et Vink, car 1) un électron émis par un gain doit vraisemblablement effectuer un travail supplémentaire dans les pores; 2) le travail de sortie de la couche granulaire est un travail de sortie "apparent"; 3) les mesures de résistances correspondent à l'effet progressivement croissant de tensions croissantes, tandis que dans la mesure du courant thermionique on envisage un courant de saturation. Vink et Loosjes trouvent un argument à leur interprétation dans l'examen des courbes courant-tension. La conductivité par les pores doit conduire à une caractéristique s'incurvant vers l'axe des tensions. Nous avons trouvé que si la loi d'Ohm est sensiblement vérifiée aux tensions suffisamment faible elle ne l'était plus exactement ensuite; mais, si les caractéristiques s'incurvaient quelquefois vers l'axe de tensions elles avaient surtout tendance à s'incurver dans l'autre sens. La courbure des caractéristiques vers l'axe des tensions peut d'ailleurs provenir d'électrons thermioniques émis par le revêtement correspondant à l'un des fils de tungstène et capté par l'autre; cela peut être assez général si les deux revêtements ne sont pas parfaitement soudés (cela revient d'ailleurs à faire intervenir un pore particulièrement important où

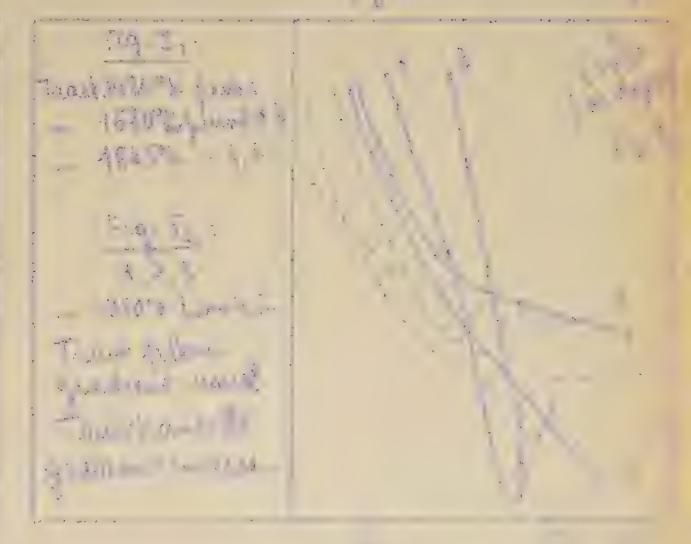












Les flèches gravées obligatoirement passent en dehors du cadre dans l'entre-pôle sera précisée au chapitre suivant; ce cercle est également obtenu lorsque le courant produit une saturation. On peut aussi obtenir successivement les deux courbes sur une même caractéristique, mais l'été quelquefois essayé que cela des effets d'importance pour les cathodes à oxydes ordinaires (8).

Ces indications traduisent la complexité des phénomènes (9). Il n'y a toutefois pas lieu de faire intervenir ici des ionisations interfaciales, comme pour les cathodes à oxydes ordinaires (10). Si nous voulons comparer nos résultats à ceux qui ont déjà été obtenus pour la thorine, nous devons exclure ceux qui l'ont été par l'intermédiaire de mesures thermoïoniques car la température peut alors être beaucoup plus faible (plus forte densité de courant et effets interfaciaux) et retenir essentiellement le travail de Danforth et Morgan. Ils trouvent pour la conductivité aux très faibles densités de courant (en régimes d'impulsions) des résultats qui rappellent les nôtres, mais les conductivités sont nettement plus grandes cela s'explique bien par le fait que leurs échantillons sont beaucoup plus compacts que les nôtres. Dans ce même cadre nous avons comparé le comportement de nos deux espèces de thorine: la thorine à grains fins donne des conductivités initiales plus faibles que l'autre, l'effet de la cristallisation se faisant moins sentir (fig. 3). ce résultat s'explique car une poudre microcristalline (petits cristaux) reste assez voisine d'une poudre amorphe. Après cristallisation les conductivités deviennent cependant un peu plus faibles pour la poudre la plus fine: cela peut provenir de ce que le volume occupé par les pores est plus grand par rapport au volume occupé par les grains et la conductivité par l'intérieur des grains sera moins importante par rapport aux effets dûs au caractère granulaire. Les conductivités plus grandes pour le poudre amorphe sont pour la poudre cristallisée non activée proviennent du mouvement des particules par les nombreuses surfaces "internes" ("boundaries") ou régions périphériques des zones homogènes (11).

Effet thermoélectrique

L'effet thermoélectrique dépend des températures ac-
[illegible] fil et des deux faces [illegible]
Il est en général positif (c'est-à-dire que le fil de tungstène le plus chaud se trouve au potentiel le plus élevé) mais il [illegible] négatif si le gradient actuel est faible et si le gradient précédent était élevé et en sens inverse a-
[illegible] une température moyenne élevée. La complexité des résul-
[illegible] apparaît sur la figure 5 où l'on a représenté les résul-
[illegible] de mesures effectuées dans des conditions variées sur un [illegible] expérimental. De ces résultats un peu incohérents au pre-
[illegible] abord on peut dégager quelques constatations générales: [illegible] les traitements successifs avec un courant de même sens
[illegible] quent une diminution progressive de la f.é.m. thermoélec-

trique aux basses températures. Mais en hautes températures on observe le renversement inverse. 2) L'origine de la f.é.m. semble double les courbes étant très différentes dans le cas des oxydes et dans celle des hautes températures (comme pour la conductivité). Dans le cas intermédiaire existe souvent un minimum plus ou moins accusé, transition entre l'effet des impuretés qui l'abaisse quand la température augmente et l'effet à température élevée qui augmente avec celle-ci. Il existe un maximum d'activité et même d'impureté dans que l'on a réalisé un traitement à température suffisante. Le fer aux basses températures diminue, tandis qu'elle augmente aux températures élevées. 3) Après une inversion du sens du gradient et trouve également dans les mêmes conditions (à température assez basse) mais une évolution se produit rapidement une f.é.m. plus élevée. Les f.é.m. incorporées sont les f.é.m. *par degré*; dans les mesures la différence de température entre les deux faces de l'échantillon était de l'ordre d'une centième de degré, cela subsistait représente des variations assez importantes, nous avons vérifié que dans ce domaine la f.é.m. était sensiblement proportionnelle à la différence des températures.

Nous avons représenté sur la figure 6 les résultats obtenus pour une cathode activée par un traitement à 1100°C. Celle-ci est encore peu activée car il s'agit d'un élément comportant deux cathodes épais de thorine et utilisant les gradients de même sens. Nous trouvons que la f.é.m. augmente avec la température. Nous avons représenté sur la même figure les variations en fonction de T et 1/T de e et log e afin de préciser la loi de variation de e avec la température pour un état donné de la thorine. Pour des divers moins activés on obtient des valeurs plus grandes de e. La figure 7 donne des courbes de variations de e en fonction de 1/T après des traitements à températures croissantes. Après un bon traitement on a pu obtenir une f.é.m. assez indépendante de la température et de l'ordre de 5 millivolts par degré. On obtient donc des valeurs beaucoup plus grandes que pour les oxydes. On peut les rapprocher des résultats faites sur les cathodes semi-conductrices qui sont d'ailleurs assez rares: pour l'oxyde de Zn, Fritsch (12) a trouvé des valeurs de l'ordre de 0,2 millivolt par degré, tandis que pour les cathodes à oxydes ordinaires on a trouvé des valeurs comprises entre 2 et 3 millivolts par degré. C'est l'ordre de grandeur de ce que nous avons trouvé pour la thorine dont la f.é.m. de Seebeck serait toutefois supérieure surtout aux températures élevées à moins qu'il ne s'agisse de mesurer des f.é.m. de plusieurs centièmes de volt par degré; aucune précision sur l'influence de la température et de l'état d'activation n'avait été fournie pour les cathodes à oxydes ordinaires (15).

Ces résultats sont-ils en accord avec la théorie semi-conductrice? Après cette théorie on obtient un effet

le sens que nous avons [illegible], lorsqu'on a affaire à un semi-conducteur du type N; nous trouvons donc ici une confirmation de cette hypothèse. Dans l'expression théorique ne peut rendre compte de façon précise des résultats expérimentaux; si on se reporte à cette expression (cf. Ch. IX), qui peut s'écrire

$$F_s = \frac{\Delta E}{2eT} + \frac{K}{2e} \ln \frac{5.10^{15}\, T^{3/2}}{N},$$

on voit que l'étude thermoélectrique permet de trouver ΔE et N. Le deuxième terme est très certainement positif et il croît avec T tandis que le premier diminue; on se rendra mieux compte de la variation avec la température de la f.é.m. par degré en prenant la dérivée de l'expression précédente par rapport à T:

$$\frac{dF_s}{dT} = \frac{1}{2eT}\left(-\frac{\Delta E}{T} + \frac{3K}{2}\right)$$

Il en résulte que la f.é.m. par degré doit diminuer quand la température s'élève, alors que nous avons le plus souvent trouvé le résultat inverse. D'autre part quand N augmente la f.é.m. par degré doit diminuer ce qui semble aussi contraire à nos résultats expérimentaux. L'expression initiale est donc très insuffisante. C'est qu'il faut tenir compte d'une transition entre les deux processus déjà décelés par les mesures de conductivité et faire intervenir comme mécanisme celui qui expliquait nos conductivités dans la zone des hautes températures. Si nous considérons alors la thorine comme un semi-conducteur intrinsèque on doit ~~alors considérer~~ qu'il y a à la fois des électrons dans la bande libre et des trous positifs dans la bande qui est pleine aux basses températures; ce problème plus complexe a été étudié par Fowler (14): les électrons de la bande libre et les trous positifs de la bande pleine tendent à produire des effets thermoélectriques en sens inverse, mais c'est l'effet dans le même sens que pour le type N, c'est-à-dire une f.é.m. tendant à produire à travers la thorine un mouvement d'électrons depuis la "soudure" chaude vers la soudure froide qui l'emporte et l'on peut expliquer par les propriétés intrinsèques de grandes f.é.m., mais ces seules propriétés n'expliquent pas une croissance de la f.é.m. par degré avec la température et avec les traitements thermiques. Dans ces conditions nous devons vraisemblablement faire intervenir le caractère granulaire de la thorine. A l'intérieur de chaque grain et surtout dans les interfaces entre les grains existent des différences de potentiel; d'autre part l'énergie cinétique moyenne des électrons situés à l'intérieur des pores varie, ainsi que leur concentration. On peut s'expliquer par exemple un mouvement d'électrons dans la thorine des parties les plus chaudes vers les parties les plus froides, par le fait que le gaz électronique est produit avec une plus forte "pression" dans les parties chaudes, d'où une diffusion vers les parties plus froides (on peut aussi raisonner sur les énergies cinétiques); on se représente aussi intuitivement ce mouvement d'électrons par une émission thermionique d'un grain à l'autre qui se fait

préférentiellement le métal le plus cassé vers le gradient de température. Nous avons tenté d'expliquer quoi la température [illegible] l'activation exponentielle. La théorie semi-conductrice [illegible] d'ailleurs sur la conductivité d'un tube parcouru par un courant constant, mais est peut-être loin d'être réaliste, surtout s'il faut faire intervenir des électrons les porte, [illegible] théorie fournit d'ailleurs une relation entre le [illegible] moyen l. La conductivité σ et la [illegible] par [illegible] :

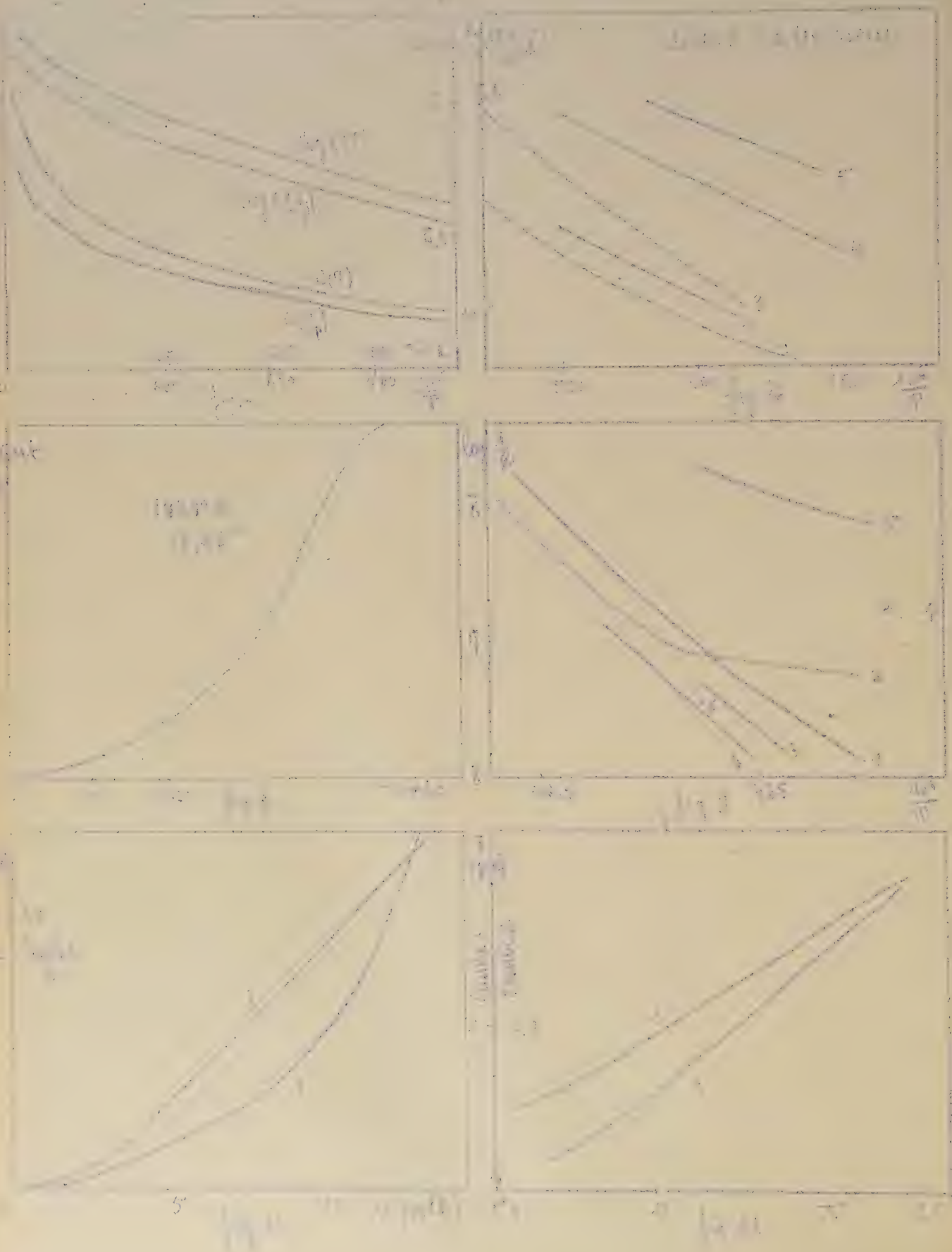
$$\sigma_{(\omega\omega)} = 2 \cdot 10^{4} \cdot \sigma T \left(3 + \frac{\omega}{g} \frac{\sigma T}{g} \right)$$

D'autre part la densité d'électrons dans les pores est très différente de la densité des électrons de la bande libre dans les grains.

Etude en courant alternatif.

Nous avons trouvé que la conductivité en courant alternatif était sensiblement la même qu'en courant continu. Le courant obtenu est toujours sensiblement sinusoïdal tant qu'il n'existe pas un gradient de température trop élevé entre les deux fils. On peut d'ailleurs faire passer des courants alternatifs relativement importants sans que les effets dûs au courant, que l'on observe en courant continu, se manifestent nettement, cela provient de ce que les ions ne peuvent subir de déplacements notables; l'identité des résistances en continu et en alternatif semble alors confirmer le caractère électronique de la conductivité.

Une différence de la sinusoïde du courant peut résulter de ce que le lot d'ions n'est pas infinie (la détermination est alors la même pour chaque sens du courant) ou d'un effet redresseur (la détermination est alors discontinuée). Sur [illegible] tensions seul un effet redresseur peut intervenir [illegible]. L'influence du gradient de température est sensible [illegible] ce qui concerne cet effet redresseur lorsque le gradient est faible l'effet redresseur est faible, il devient important si le gradient est élevé. Le courant redressé croît d'abord assez vite avec la tension, puis il reste assez stable. Il est normal que cet effet redresseur n'apparaisse que lorsqu'un gradient de température introduit une dissymétrie dans la théorie. Le sens privilégié du courant est celui pour lequel [illegible] extérieur de la théorie va du fil le plus froid vers le fil le plus froid. Nous avons déjà expliqué ce sens privilégié [illegible] dans la théorie du gaz électronique. [illegible] thermioniques sont émis en plus [illegible] entourant le fil de tungstène [illegible] l'autre de sorte qu'il n'y a [illegible] un effet redresseur au sens [illegible] terfaces tungstène-thorine [illegible] faciale analogue à celle des [illegible] tenant des impuretés. Il y a [illegible]



potentiel d'interface dû au passage d'électrons de la thorine vers le tungstène, et dépendant de la température. S'il n'y a pas de résistance interfaciale particulière il est certain toutefois que la structure n'en est pas tout à fait la même pour la thorine au voisinage des interfaces et dans la masse; il y a en effet dans les régions voisines des interfaces une charge d'espace obtenue par suite du départ d'électrons vers le tungstène. Un départ d'électrons peut être considéré comme une ionisation de certains atomes de thorium libre et les zones interfaciales seraient alors dans un état moins activé que le reste de la thorine. Dans ces conditions on est amené à penser que la conductivité est plus faible dans ces régions interfaciales dont la contribution à la résistance totale est alors relativement grande; les propriétés rectifiantes à un interface s'expliquent d'ailleurs par l'existence d'une couche d'arrêt. Si toutefois nous estimons que ces effets sont peu accusés, c'est essentiellement parce que la zone interfaciale est peu épaisse relativement à l'ensemble; de plus 1) on s'expliquerait tel que les caractéristiques soient assez rectilignes pour les faibles tensions, encore que la courbure dans le sens d'une diminution de la résistance que l'on obtient lorsque la tension croît puisse s'expliquer par le fait que cette espèce de charge d'espace est progressivement vaincue (cf. Ch. XI); 2) dans la mesure où il faut faire intervenir le gaz électronique une couche d'arrêt est peu vraisemblable car la "pression" du gaz électronique ne peut varier très rapidement au voisinage d'un interface, précisément le gaz électronique apporte-t-il une nette contribution au courant du fait qu'il n'y a pas pour lui de couche d'arrêt. Cependant des effets interfaciaux se manifestent lors du passage du courant comme nous allons le voir.

Activation par le passage du courant.

Si, à une température donnée, on applique à la thorine dans un certain sens une tension progressivement croissante, le courant augmente d'abord à peu près proportionnellement à la tension, mais un peu plus vite, et même, à partir d'une certaine tension que l'on peut chiffrer approximativement, le courant croît spontanément, à tension constante, dans des proportions qui peuvent être considérables. Cette croissance est d'abord très lente puis de plus en plus rapide. Elle ne continue toutefois pas indéfiniment: on aboutit à une certaine stabilisation, mais le courant subit alors des fluctuations importantes, assez brusques et incohérentes, tradui[illegible]tère granulaire de la cause de ces phénomènes. La [illegible] une croissance spontanée en fonction du temps. L'[illegible] tion est analogue à celle que nous av[illegible] tion par le courant [illegible] ions provoqué par l[illegible] d'ions thorium: il en [illegible] métrique de la thorine, particulièrement dans [illegible] faciales où les ions se transforment en atomes. Cela est [illegible]

la raison de l'agitation thermique, et aussi d'une espèce de saturation interfaciale.

Si on coupe le courant après activation en maintenant la température fixe on trouve ensuite un courant plus faible et d'autant plus faible que la coupure a été plus longue: l'agitation thermique fait disparaître progressivement l'activation qui était due à deux réalisations inverses des deux zones interfaciales, puisque la diffusion nous ramène ensuite sensiblement à l'état antérieur à l'activation. Envisageons maintenant ce qui se passe lorsqu'après avoir obtenu une certaine activation par le passage du courant on inverse rapidement le sens de la tension. Le courant inverse a d'abord une valeur du même ordre que celle obtenue immédiatement avant dans l'autre sens, mais il décroît rapidement jusqu'à une valeur encore grande par rapport à celle que l'on aurait obtenue avant l'activation, puis il croît d'abord lentement, puis plus rapidement. Voici, à titre d'exemple, quelques résultats obtenus pour un revêtement épais porté à 1450°K. L'activation a commencé pour une tension de l'ordre de 2,5 volts à laquelle correspondait d'abord un courant de 2 microampères; nous avons alors porté la tension à 4,1 volts et nous l'avons maintenue à cette valeur. Le courant a augmenté spontanément à partir de 3,5 microampères et au moment où il atteignait 12 microampères nous avons inversé le sens de la tension: le courant inverse est descendu jusqu'à 1,9 microampères (sensiblement la valeur obtenue avant activation) puis est remonté; pour une inversion à 25 microampères, la décroissance n'a eu lieu que jusqu'à 9 microampères. Ces résultats montrent que l'activation est un phénomène dirigé que l'inversion du sens du courant commence par détruire, au moins partiellement car il y correspond un mouvement d'ions en sens inverse de celui qui avait provoqué l'activation.

Les effets de désactivation dûs à l'agitation thermique doivent être beaucoup plus lents à basse qu'à haute température. L'expérience confirme cette prévision: la figure 3 montre en 1 la courbe traduisant les variations de R avec T avant l'activation; en 2 on trouve la courbe décrite ensuite à température croissante après une activation par un courant de 375 microampères sous une tension de 7,2 volts à 1580°K; 3 donne les résultats obtenus ensuite à même température, puis la courbe 4 les valeurs obtenues après un traitement uniquement thermique pendant ensuite 1 heure. On voit que la désactivation est très rapide dès la première mesure à 1500°K. Les conductivités finales obtenues sont même plus faibles que celles que l'on avait avant l'activation; cela est vraisemblablement un effet purement thermique des traitements. Nous avons aussi représenté sur la figure en 5 des mesures faisant suite à une activation à 1510°K par un courant de 5 mA, entre 4 et 6 A dans l'intervalle environ à 1450°K, mesures qui ont simulé une extrac-

tion le courant. De même T est nulle ; les activations [illegible] une température de 1700°K par un courant de 3 mA; entre 7 et 8 [illegible] température de 1 minute à 1250°K qui n'a pas produit [illegible] désactivation appréciable.

Les résultats que nous venons d'indiquer correspondent à des mesures de résistances faites à basse tension. Car, pour une cathode activée par le passage du courant la loi d'Ohm n'est pas vérifiée: c'est ainsi que la résistance obtenue au moment où s'arrête l'activation par le passage du courant est plus faible que celle que l'on peut mesurer ensuite, à la même température, à plus basse tension en l'absence de toute désactivation. Les figures 10 et 11 précisent en 1 la forme des caractéristiques après activation par le passage du courant pour les tensions moyennes et les basses tensions respectivement. Dans l'autre sens les caractéristiques sont différentes comme on le voit en 2 sur les figures 10 et 11: si l'on excepte les très basses tensions, la résistance est plus grande dans ce sens inverse du sens de l'activation. On conçoit ainsi qu'une inversion du sens de la tension conduise à une diminution du courant, indépendamment de la désactivation qui en résulte, mais il convient de rappeler qu'aussitôt après l'inversion le courant était du même ordre que dans l'autre sens, de sorte que le courant résiduel plus faible n'est pas obtenu immédiatement. Ainsi lorsqu'on inverse à cadence accélérée le sens de la tension on obtiendra le même courant dans les deux sens. L'évolution qui suit une inversion est alors une montée dans un sens, une diminution dans l'autre: la montée dans le sens où l'activation a été produite n'est toutefois observée que tant que l'on a pas laissé le courant inverse le temps de produire une désactivation ou une activation inverse. Ces expériences rendent compte du fait que si pour une thorine non activée, on fait croître la tension en changeant souvent son sens, l'activation ne se produira pas nettement, ce sera le cas en particulier si l'on applique une tension alternative. Pour une thorine préalablement activée par un courant continu, la résistance mesurée en alternatif sera plus faible qu'avant activation; il y a en outre un important effet redresseur qui diminue au cours du temps de passage du courant: le courant alternatif produirait donc une désactivation progressive; la résistance va d'ailleurs en augmentant.

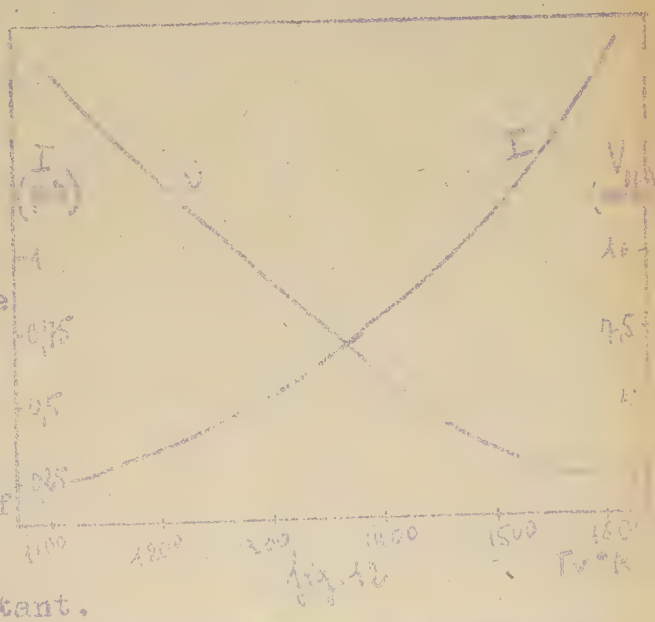


Fig. 12

Nous avons indiqué que, pour une

n pouvait chiffrer à peu près la tension à partir de laquelle [illegible] Il est in- [illegible] ainsi que du [illegible] la fi- [illegible] les résultats [illegible] que la [illegible] diminue [illegible] produi- [illegible] l'on remar- [illegible] plus ce- [illegible] plus é- levée. Puisque c'est le courant qui produit l'activation, il est intéressant d'étudier comment la résistance varie au cours du temps pendant une activation à courant constant (au lieu d'une tension constante); nous avons fait cette étude en utili- [illegible] fourni par une pentode; ce courant était réglable par l'intermédiaire de la tension de la grille de commande, mais des artifices ont dû [illegible] température par rapport à celle de la pentode. Nous avons ainsi pu suivre à courant constant la diminution progressive de la tension aux bornes de la thorine pendant l'activation et constater que l'effet d'un courant donné est d'autant plus important que la température est plus basse. Par suite si l'on étudie pour un courant donné la valeur stable de la résistance finalement obtenue pour chaque température on trouve une variation avec la température plus faible que celle qui a été observée pour une thorine non activée par le courant. Danforth et Morgan ont fait une étude assez détaillée de ces résistances de la thorine pour un courant donné; mais ils semblent avoir utilisé les résistances obtenues dès le début du passage du courant; ils estiment qu'il y a alors eu une activation par le passage de ce courant. Nous pensons plutôt, vu que l'activation par le passage du courant est progressive, qu'ils n'ont pas obtenu l'activation par le passage du courant. S'ils trouvent cependant des valeurs de résistances d'autant plus faibles que le courant est plus élevé [illegible] suivant, de ce que les caractéristiques s'incurvent nettement, lorsque la densité de courant augmente, dans le sens d'une diminution de la résistance.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

(4) [illegible]

[illegible]

(5) [illegible]

(6) [illegible]

(7) [illegible]

(8) [illegible]

[illegible]

[illegible]

(10) [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

1951, 318-20.

J.F. Waymouth, J. Appl. Phys., 22, 1951, 80-86.

(11) J.H. de Boer, Electron Emission and Adsorption Phenomena

(12) O. Fritsh, Ann. d. Physik, 22, 1935, 375.

(13) O. Fritsh, Loc. cit.

G. Mönch, Ann. d. Physik, 26, 1936, 481.

G. Bauer, Ann. d. Physik, 30, 1937, 433.

[illegible]

(14) [illegible]

-:-:-:-:-:-:-

CHAPITRE XI

CONDUCTIVITE AUX FORTES DENSITES DE COURANT

L'activation par le passage du courant limitait notre [illegible]

[illegible]

[illegible]

Nous avons vu [illegible] thermionique émis par une cathode à la thorine en fonction de la [illegible] étant toujours nettement plus grande que la résistance de la couche, même si l'anode est très rapprochée. Si par contre le [illegible] ceptible d'émettre des électrons lorsqu'elle est chauffée, nous [illegible] tenir une résistance de la couche de thorine non négligeable par rapport à la résistance propre de la diode et par suite nous aurons des renseignements sur la conductivité de la thori- [illegible] vons en général utilisé comme émetteur un fil de tungstène qui ne risquait pas au cous du fonctionnement de contaminer la thorine. La méthode peut nous donner aussi des indications sur les [illegible] pas sur ce point.

La méthode ne peut être utilisée que tant que la ré- [illegible] chute de tension à travers la thorine lorsqu'elle est traversée [illegible] V, appliquée entre les deux électrodes, on porte la thorine à [illegible] ble par rapport à celle de l'espace entre les deux électrodes, le tungstène émetteur gardant la même température: soit alors V_0 la tension qu'il faut appliquer pour obtenir le même courant [illegible] ure initiale pour le courant considéré est $V-V_0$, à la cor [illegible] ences de potential de contact. Cette méthode est la seule [illegible] sûre car elle permet le tracé de la caractéristique: [illegible] faut pas essayer de représenter la courbe i(V) en faisant [illegible] la formule de Langmuir avec une correction dûe à la

résistance de la thorine, car il n'y a pas de résistance de la thorine indépendamment du courant qui la traverse comme nous allons le voir. On ne peut faire passer à travers la thorine des courants inverses très élevés car ils produisent une activation: le courant augmente spontanément ce qui traduit une diminution de la résistance; il convient donc de ne faire passer le courant que le temps strictement nécessaire aux mesures. Cette motivation est toutefois nettement moins facile que lorsque le courant traverse la thorine dans l'autre sens (comme au chapitre précédent où les deux sens interviennent), d'où l'intérêt de cette méthode du courant inverse.

Nous présenterons les mesures effectuées sur un ruban de thorine ? de 35 microns d'épaisseur et de 4,5 cm de longueur. Pour relier le comportement observé ici aux phénomènes antérieurement envisagés nous avons représenté sur la figure 1 les variations successives obtenues pour la température de brillance du tungstène au centre de la "cathode"(ici anode) en fonction du courant de chauffage et sur la figure 2 l'émission thermoionique qu'elle fournit en tant que cathode avec le fil de tungstène comme anode en fonction de la température (sans faire la correction des bouts). Le fil de tungstène émetteur étant porté à une température bien déterminée par une tension de chauffage de 4 volts, nous avons fait une première série de mesures sur la thorine parcourue par le courant inverse . La figure 3 représente quelques courbes de variation de i, courant inverse, en fonction de V. Nous en avons déduit par la figure 4 des courbes de variation de i en fonction de la différence de potentiel existant entre les deux faces de la couche de thorine, c'est-à-dire des caractéristiques de conductivité de la thorine. Le résultat essentiel apparaît nettement: la thorine ne suit pas la loi d' Ohm, le courant augmentant plus vite que la tension (bien qu'aucune activation sur le passage du courant n'ait lieu). Dans ces conditions il est difficile de définir la résistance: la théorie semi-conductrice prévoyait que la loi d'Ohm devait être satisfaite; l'écart pourrait être dû au caractère granulaire ou aux propriétés interfaciales, la résistance interfaciale intervenant essentiellement aux basses tensions (c'est-à-dire aux faibles densités de courant) puis devenant progressivement négligeable par rapport à celle de la masse de la thorine qui suivrait la loi d'Ohm (nous reviendrons plus loin sur ce sujet). Nous avons représenté sur la figure 5 diverses valeurs de résistances en fonction de la température. Nous remarquons notamment que l'augmentation de résistance pour une température donnée, que nous avons trouvée au chapitre précédent à la suite de traitements modérés se manifeste d'autant moins que l'on envisage des courants plus importants et même fait place facilement à une diminution de résistance: il est clair que l'on ne mesure pas exactement la même chose aux faibles et aux fortes densités de courant

[illegible] diminue très considérablement pour un traitement cependant assez modéré. Nous avons représenté sur la figure [illegible] quelques courbes I(V) obtenues après ce traitement. Ces courbes ont été tracées pour des courants moyens plus élevés et pour des températures très basses, car l'activation a nettement diminué la résistance, pour une température donnée et par suite l'écart avec la courbe "asymptote", obtenue déjà très sensiblement pour des températures modérées. On en déduit facilement de nouvelles valeurs de résistances. On obtiendra ensuite des résistances encore plus faibles. Les caractéristiques sont très voisines et les variations de différence de potentiel de contact se manifestent bien (fig. [illegible]).

Lorsque l'on ne chauffe pas la thorine le courant capté est faible mais cependant tout à fait mesurable. Il est vrai que le courant peut circuler par l'intermédiaire des impuretés qui existent dans le revêtement, mais la thorine intervient elle-même sûrement. On trouve précisément une croissance spontanée du courant au cours du temps. Il ne s'agit pas là d'un effet du passage du courant, mais d'un effet dû à l'échauffement progressif de la thorine voisine du fil de tungstène porté à haute température. Inversement, lorsqu'on vient de couper le chauffage de la thorine, une étude analogue permet de suivre d'abord son lent refroidissement, lorsqu'elle se rapproche de la température ambiante, par la diminution du courant inverse. Dans le même ordre d'idées nous avons étudié comment le courant émis par la thorine portée à une certaine température varie lorsqu'on fait varier la température de l'anode; ce courant ne doit pas varier s'il s'agit du courant de saturation; par contre pour les très basses tensions une importante variation se manifeste et même pour une tension appliquée nulle le courant doit s'annuler si les deux électrodes en présence sont à la même température (1). Nous avons observé toutefois, lorsque le fil de tungstène anode d'abord froid était porté à haute température une augmentation modérée du courant thermoionique, [illegible] rant traversant la cathode et une augmentation de la tension [illegible] (tableau 1) [illegible] doit être attribué à une augmentation de la température de la cathode soumise à un échauffement dû à la présence de l'anode chaude voisine. On voit par ces diverses [illegible]

[illegible] (W)		Ith (amp)	Vth (V)
W anode	[illegible]	[illegible]	[illegible]
W [illegible]	[illegible]	0,700	[illegible]
	205	0,742	2,63
	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	0,460	2,04
	[illegible]	0,[illegible]	3,05
	465	0,[illegible]	[illegible]
	[illegible]	0,[illegible]	3,[illegible]
	[illegible]	0,[illegible]	[illegible]
	700	0,872	3,515
	837	0,870	3,545

Tableau 1

[illegible]

[illegible]

Dans cette méthode les électrodes [illegible] mesurera la résistance de la thorine [illegible] tungstène support de nos revêtements [illegible] une autre électrode métallique enrobée [illegible] électrode doit être très petite pour qu'elle [illegible] refroidissement de la thorine à son contact; [illegible] a été envisagée par Arizumi et Esaki.

[illegible] de nos mesures de résistances il y aura d'ailleurs nécessairement des courants thermioniques collectés par les parties de la prise de potentiel extérieures à la thorine, mais ils ne constituent qu'une faible partie des courants collectés. D'autre part il n'y a pas à tenir compte de la chute de potentiel le long de la cathode dont seule une petite portion intervient: pour connaître son potentiel il suffit d'avoir repéré la distance de la prise de potentiel à l'une des extrémités de la cathode ainsi que la longueur totale de la cathode et de mesurer la chute de tension dans la cathode.

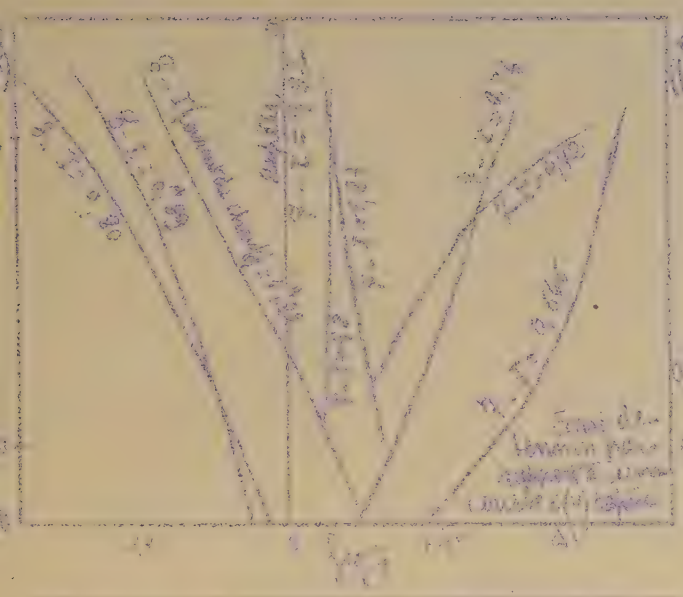
Les résultats obtenus en appliquant une différence de potentiel variable entre les deux électrodes et en mesurant le [illegible] des phénomènes particuliers: un tel contact entre un métal et [illegible] semi-conducteur est du type rectifiant (2). Cela a été trop [illegible] vue par les expérimentateurs qui ont étudié la [illegible] cathodes et on pourrait s'expliquer ainsi des [illegible] ts et des divergences. Dans tous les cas, quel- [illegible] la forme du contact entre un métal et un semi- [illegible] contact une couche double dont la struc- [illegible] caractérise le redressement: elle est très résistante et [illegible]

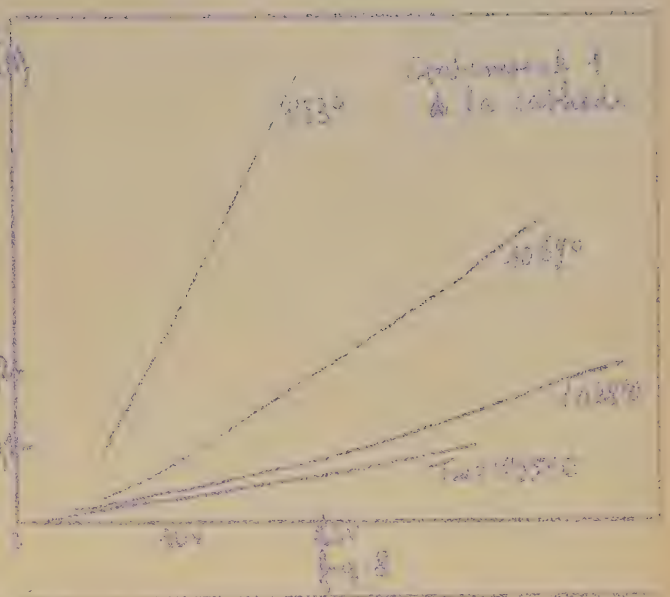
les électrons passent plus facilement dans un sens que dans l'autre. Mais, sauf quelques cas particuliers (redresseurs au sélénium ou à l'oxyde de cuivre), cette couche double n'intervient pas beaucoup. Son épaisseur est en effet très faible et sa surface du même ordre de grandeur que la section du reste du semi-conducteur, de sorte que sa résistance est faible par rapport à celle du reste de la substance (surtout si l'on a affaire à une structure granulaire avec des pores conducteurs); dans ces conditions la barrière de potentiel ne joue elle-même qu'un rôle négligeable, car la différence de potentiel interfaciale est relativement faible. Par suite les effets interfaciaux devaient être faibles lors de nos études précédentes, sauf peut-être sur très basses tensions.

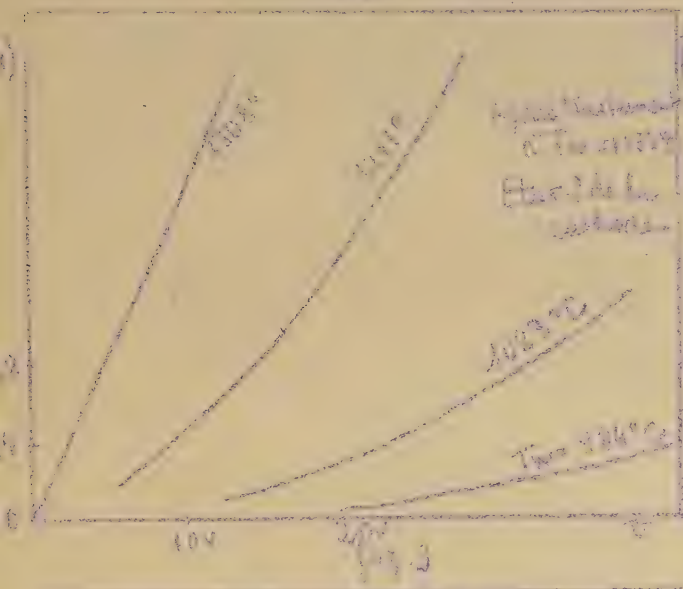
Avec notre prise de potentiel de dimensions réduites, ces effets deviennent très importants. En effet les lignes de courant, très resserrées vers la prise de potentiel vont ensuite en s'épanouissant considérablement jusqu'à l'autre électrode. La section des tubes de courant étant relativement faible au voisinage de la prise de potentiel, cette zone est la plus résistante et la quasi-totalité de la chute de potentiel s'y produit. Nous mesurons donc essentiellement les phénomènes intervenant au voisinage de la prise. En particulier nous observons un effet redresseur très accusé, du type des redresseurs par contact ponctuel. Nous avons trouvé que le courant passait beaucoup plus facilement de la prise de potentiel vers le support de tungstène que dans l'autre sens (c'est-à-dire que les électrons sont plus facilement de la thorine vers la prise de potentiel). Ce résultat essentiel prouve que la thorine est un semi-conducteur du type N, ce qui confirme nos conclusions antérieures. Un autre renseignement intéressant nous est fourni par l'artifice des électrodes très dissymétriques. Nous avons constaté en effet que les phénomènes de polarisation et surtout les importants phénomènes d'activation par le passage du courant sont beaucoup plus accusés lorsque la prise de potentiel est cathode que lorsqu'elle est anode. Tandis que lorsqu'elle est anode on observe soit une diminution soit une augmentation de courant comme dans l'étude thermionique de l'évolution du courant, lorsqu'elle est cathode une augmentation considérable et très rapide se manifeste même pour des courants initiaux extrêmement faibles et empêche toute mesure précise sur la caractéristique obtenue dans ce sens indépendamment du passage du courant. Cette activation est toutefois analogue à celle que nous avons étudiée au chapitre X: relativement lente au début, elle s'accélère ensuite et atteint une quasi-saturation avec des fluctuations importantes; l'activation est rapidement détruite par un courant inverse et plus ou moins rapidement avec le temps sous l'effet de l'agitation thermique. Les phénomènes d'activation doivent se faire particulièrement sentir lorsque les atomes de thorine se forment directement sur la prise de potentiel, c'est-à-dire lorsqu'il se produit un déplacement d'ions thorium vers la prise de poten-

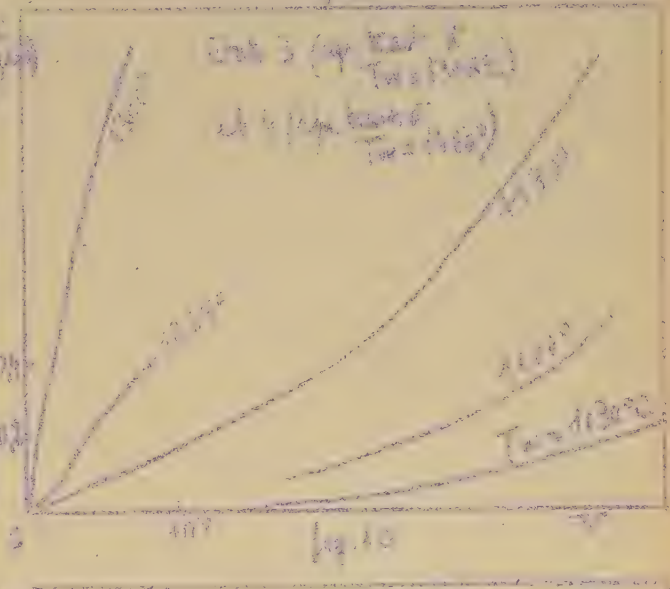
[illegible] les déplacées, si pour [illegible] la prise de potentiel est cathode [illegible] bien existé pour un tel cas une activation [illegible] dans le [illegible] apportée du courant; il semble qu'il faut en déduire que la fraction [illegible] essentiellement transportée par les ions thorium. [illegible] les effets antérieurement décrits du passage du courant: en [illegible] l'effet du passage du courant essentiellement qu'existe d'une interface pour lequel le courant est dirigé de la thorine vers le support. Cela est réalisé lorsque la cathode émet son courant thermionique, lorsqu'elle est portée par un courant inverse l'activation est plus faible car le thorium libre est produit [illegible] dans la zone extrême de la cathode, les ions thorium qui y apparaissent passent moins rapidement à l'état d'atomes (toutefois une telle activation se traduira toujours par une augmentation du courant thermionique que peut émettre la cathode, alors que la [illegible] du courant thermionique peut apparaître en thorium libre [illegible] extrême de la cathode et conduire à un déclin). Pour nos tubes actuels on évitera facilement les effets du passage du courant lorsque la prise de potentiel est anode car l'apparition de thorium libre près du support entre peu [illegible] la région voisine de la prise de potentiel qui intervient essentiellement; dans les mesures qui suivent nous [illegible] anode aux grandes densités de courant, [illegible] plus ta[illegible] que celle du chapitre précédent [illegible] résistances beaucoup moins élevées.

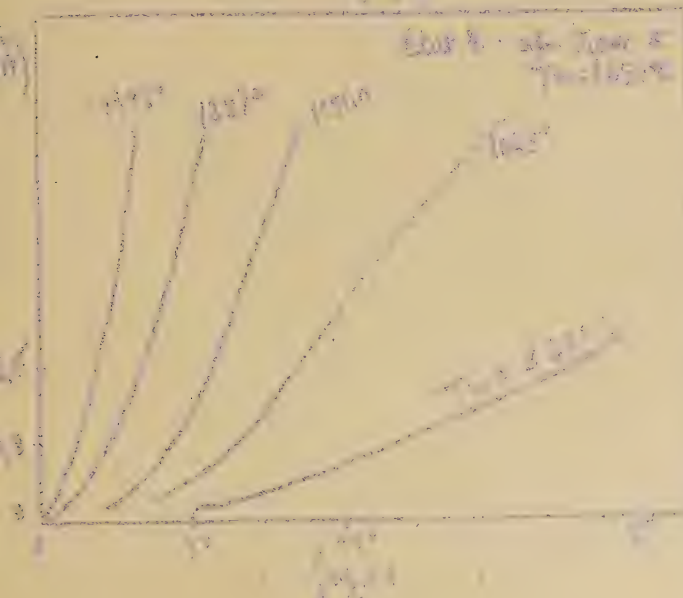
Pour les tensions très faibles nous obtenons donc des caractéristiques propres à l'interface qui ne nous renseignent pas sur la conductivité de la thorine. Dans leurs expériences Arizumi et Esaki ont bien trouvé un effet redresseur, mais dans le sens bon conducteur ils obtiennent des caractéristiques rectilignes et ils ne font de mesures que jusqu'à une tension de 1 volt. Nous pensons que jusque vers une tension de l'ordre du volt c'est l'interface qui intervient essentiellement [illegible] dimnue très vite quand la tension augmente dans le sens bon conducteur, c'est pratiquement la seule thorine de la région voisine de la prise de potentiel qui se manifeste. Nous laissons [illegible] sion: de la caractéristique obtenue ensuite on pourrait déduire la conductivité de la thorine que l'on obtient à un facteur près en prenant le quotient i/V du courant obtenu en fonction de la tension: ce facteur pourrait être calculé d'après la forme et les dimensions de la prise de potentiel si cette forme était simple; mais en fait ce sont surtout les variations de conductivité [illegible] étude précédente permettait [illegible] leur la détermination [illegible] absolues.

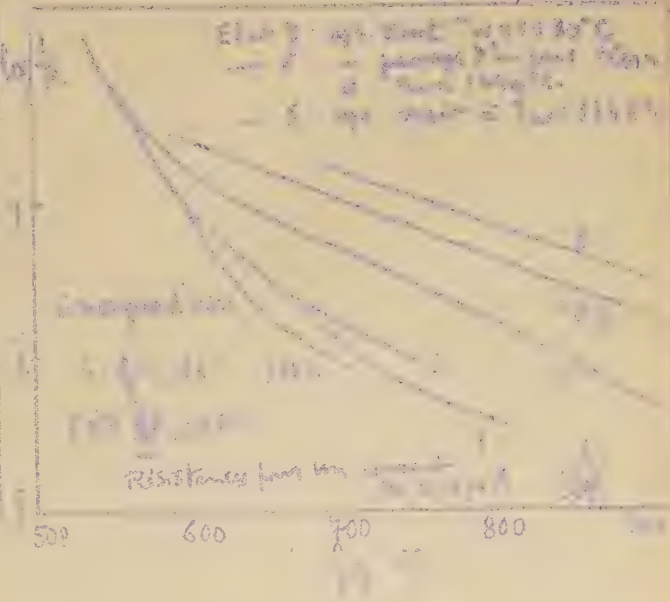












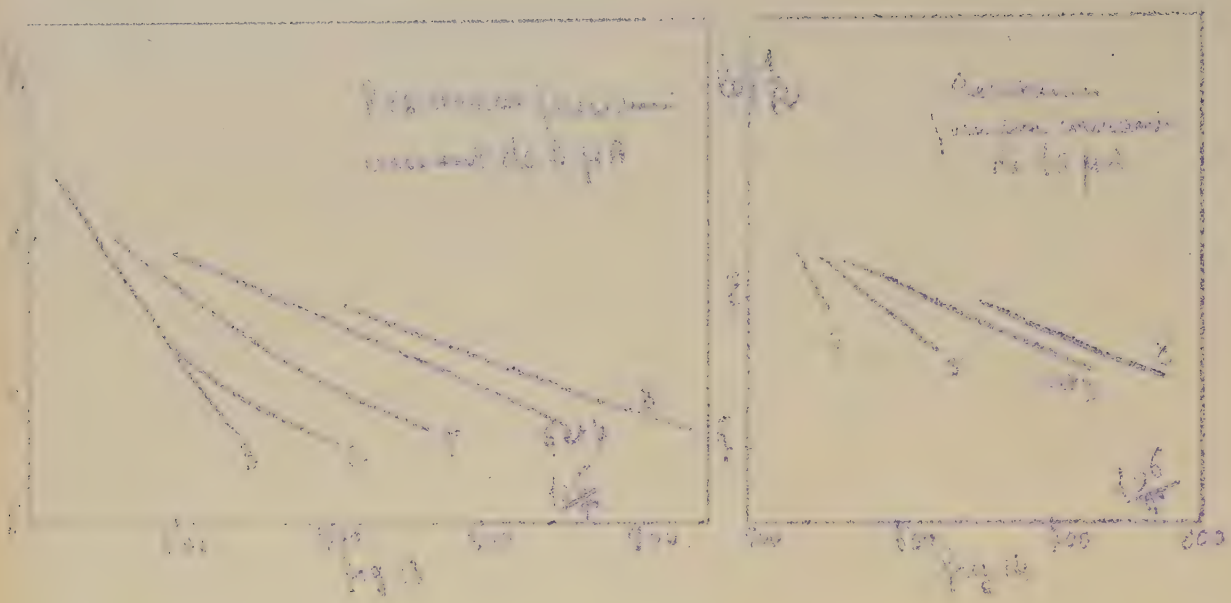
Nous indiquerons seulement les résultats obtenus avec une seule cathode à couche épaisse de thorine [illegible]. La constatation essentielle est que les caractéristiques sont très incurvées. Nous avons représenté sur la figure 8 les premières caractéristiques obtenues avant tout traitement : elles sont assez rectilignes. Si l'on revient ensuite à basse température nous trouvons des caractéristiques plus incurvées alors qu'à des températures plus élevées elles sont encore assez rectilignes (figure 9). Si après ce traitement déjà notable nous revenons à basse température nous trouvons des caractéristiques très incurvées se manifestant jusqu'à des températures plus élevées (figure 10) les caractéristiques à haute température débutent bien encore par une partie assez rectilignes mais elles s'incurvent pour des tensions suffisantes. Après un traitement encore plus poussé, nous trouvons dans une très large zone de températures même élevées des caractéristiques très incurvées (figure 11) et cela se manifestera ensuite toujours. Ces résultats semblent indiquer l'existence de deux mécanismes de conduction du courant, encore qu'il s'agisse là d'une représentation schématique car on obtient quelquefois des caractéristiques de forme plus complexe. L'un des mécanismes, qui conduit à des caractéristiques peu incurvées se manifeste essentiellement sur la cathode peu activée et dans la zone des températures élevées; le second mécanisme est prépondérant d'abord aux basses températures, mais il s'étend aux hautes températures à mesure que l'activation augmente.

Des précisions sur ces mécanismes apparaitront en envisageant les courbes de variation de les 1/R qui est proportionnel au logarithme de la conductivité en fonction de 1/T , pour les états d'activation successifs. Toutefois comme la résistance n'est définie que lorsque l'on précise aussi le courant, nous représenterons sur plusieurs figures les résultats obtenus en fixant pour chacune d'elles le courant choisi pour obtenir la valeur de R: nous avons ainsi obtenu les figures 12 à 14. Les résultats obtenus donnent lieu à un réseau de courbes tout à fait classique, le réseau que l'on obtient avec un semi-conducteur intrinsèque dans lequel apparaissent progressivement des impuretés lors des traitements thermiques: le mécanisme correspondant aux propriétés intrinsèques a une énergie d'activation relativement grande et se manifeste dans la zone des hautes températures: le mécanisme dû aux impuretés correspond à une énergie d'activation beaucoup plus faible, il se manifeste dans la zone des basses températures; la droite intrinsèque est indépendante des traitements tandis que les conductivités dûes aux impuretés sont de plus en plus grandes et par [illegible] interviennent jusqu'à des températures de plus en plus élevées. Nous n'avons pas de raison de ne pas adopter ce modèle dans le cas de la thorine, encore que plusieurs autres explications soient possibles comme nous l'avons vu au chapitre précé-

[illegible] dont les résultats entrent bien dans le cadre de notre étude actuelle plus complète. L'énergie d'activation intrinsèque semble être de l'ordre de [illegible].

En ce qui concerne le mécanisme de ces impuretés et dont rend compte la théorie semi-conductrice (cf. Ch. IX), il est plus difficile d'en préciser l'énergie d'activation du fait que l'on ne sait pas exactement quelle conductivité il faut choisir. Cette théorie semi-conductrice, comme la théorie de la conductivité métallique ou de la conductivité ionique (1), conduit à la loi d'Ohm sous réserve que le champ électrique ne soit pas trop élevé; mais la valeur théorique obtenue pour la transition semble nettement plus élevée que celle des champs que nous avons appliqués; d'ailleurs il faudrait aussi tenir compte aux champs élevés d'effets de diffraction électronique tendant à augmenter la résistance, mais ces effets ne se manifestent certainement pas pour nos champs. On peut d'autre part envisager une excitation énergétique des électrons sous l'influence du champ de sorte que la conductivité augmenterait plus le champ est élevé plus la conductivité sera grande, cette excitation peut aller jusqu'à faire passer des électrons des niveaux d'impuretés dans la bande libre, mais cette éventualité est assez rare. Enfin des explications peuvent s'appuyer sur le caractère granulaire de la thérine, on peut faire intervenir une charge d'espace entre les grains ou à l'intérieur des grains dans leur région périphérique, des mouvements par la périphérie des grains, une polarisation externe des grains, si nous examinons en détail les caractéristiques on y décèle nettement des influences très diverses: elles ont parfois des parties rectilignes (notamment aux tensions élevées), elles ont quelquefois un ou même deux points d'inflexion.—

Une telle diminution de la résistance à mesure que la densité de courant augmente n'a toutefois pas été obtenue lors d'essais sur beaucoup d'autres substances (1), même en poudre. C'est pourquoi nous verrions assez bien dans ce résultat un effet du champ assez particulier à la thérine. Nous avons déjà vu l'extrême variabilité des constantes à et à pour la thérine, qui est à relier à la variabilité des niveaux énergétiques dans la thérine. On peut considérer qu'il y a une bande d'impuretés et que les électrons peuvent être excités par le champ électrique d'un niveau de cette bande à un niveau supérieur, ce qui facilite le passage dans la bande libre et augmente la conductivité: le rôle du champ est alors à rapprocher de celui de la température, qu'il s'agisse de la température "actuelle" qui provoque une excitation des électrons ou de la température de traitement qui amène les électrons sur des niveaux de plus ou plus élevés. Nos courbes de log 1/R en fonction de 1/T [illegible] cette excitation thermique . Nous avons vu (Ch. [illegible]) que leur pente permet de repérer les niveaux énergétiques [illegible]



bande libre. La région"intrinsèque" correspond pour la conductivité à une énergie d'activation de l'ordre de 3-3,5 eV: c'est la largeur de l'intervalle énergétique entre la bande pleine et la bande vide. La région non intrinsèque est plus complexe: si l'énergie d'activation pour la conductivité correspond en général à $\Delta E/2$, il ne faut pas perdre de vue qu'aux basses températures les défauts figés du réseau peuvent se manifester et conduire à une pente des courbes de conductibilité correspondant à une énergie d'activation égale à ΔE; d'autre part aux températures élevées, si tous les électrons des niveaux d'impuretés sont excités dans la bande libre, la pente de la courbe doit devenir nulle au même changement sans leur libre la conductivité diminue légèrement en général quand la température s'élève. On peut suivre ces éventualités sur les figures 12 à 14 qui sont par suite extrêmement importantes; pour les états d'activation envisagés (qui n'étaient pas très poussés) c'est le phénomène usuel qui se manifeste essentiellement et l'énergie d'activation pour la conductivité est [illegible] nous pouvons ainsi déterminer cette grandeur à partir de nos courbes. Nous avons obtenu diverses valeurs (notées sur les figures), ce qui prouve qu'il y a plusieurs niveaux possibles d'impuretés. On peut dire en gros que le niveau d'impureté se rapproche de la bande libre à mesure que

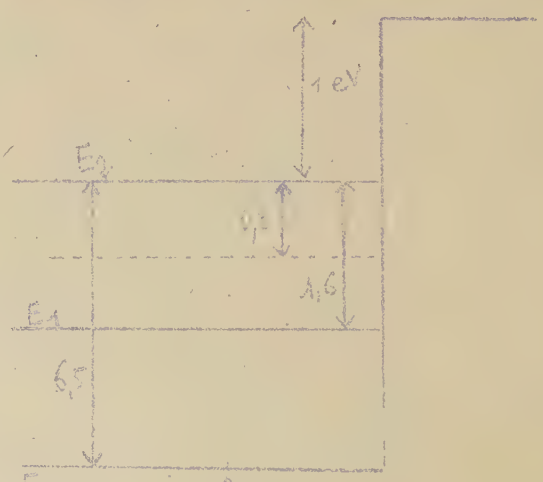


fig. 15

l'activation progresse; nous avons vu au chapitre IX diverses explications d'un tel résultat.

La confrontation de ces résultats avec les résultats thermioniques achevera de préciser la structure semi-conductrice de la thorine. Nous avons vu qu'avant toute activation le travail de sortie de la thorine était très élevé, l'émission augmentant très rapidement avec la température; les électrons thermioniques proviennent de la thorine se comportant comme un semi-conducteur intrinsèque. Mais très vite les niveaux d'impuretés interviennent et masquent les propriétés intrinsèques. Nous avons observé toutefois des droites de Richardson aux états très peu activés formées de deux portions rectilignes, la pente aux températures assez élevées étant très grande; la corrélation avec les mesures de conductivité est alors très étroite et les deux mécanismes se manifestent. Pour le mécanisme dû aux impuretés, nous avions trouvé un travail de sortie très élevé aux états faiblement activés, qui diminue ensuite beaucoup; cette diminution peut provenir d'une diminution de ΔE ou d'une diminution de φ_0. L'étude de la conductivité montre bien que ΔE diminue, mais cette diminution reste assez limitée de sorte qu'il faut faire intervenir, comme nous l'avons déjà suggéré, une diminution de φ_0. La valeur de ΔE pour un état d'activation moyen est de l'ordre de 1,5 à 2 eV; la valeur de φ_0 est de l'ordre de 1 eV pour un état d'activation moyen; elle atteindrait 2 eV environ pour un état peu activé. Nous avons schématisé sur la figure 15 les niveaux énergétiques de la thorine pour une activation moyenne avec un travail de sortie relativement faible.

Enfin les mesures de conductivité permettent d'évaluer plus sûrement que les mesures thermioniques le nombre d'électrons excités dans la bande libre en fonction de la température et de l'état d'activation. Nous avons trouvé des valeurs de σ comprises en gros entre 10^{-7} et 10^{-5}. En adoptant pour la mobilité des électrons dans la bande libre une valeur de 10 cm par seconde, on trouve alors que n varie depuis 10^{11} jusqu'à 10^{15}. Ces valeurs sont très plausibles et l'on peut en déduire N. En prenant $\log \sigma = -5$ pour une température de 1200°K avec $\Delta E = 2$ eV, on trouve $N = 10^{14} - 10^{15}$, il ne s'agit là que d'un ordre de grandeur.

---

(1) R. Champeix, Le Vide, 6, 1951

(2) H.C. Torrey et C.A. Whitmer, Crystal [illegible], [illegible] Hill, 1949.
(3) F. Seitz, The Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, [illegible], ch. XV.
(4) W.E. Mutter, Phys. Rev., 72, 1947, 533.

- - - - - - - - - -

RESEAU ET CONCLUSION

En résumé des [illegible] et [illegible] [illegible] de cette étude sont les suivants:
1) [illegible] point d'une méthode de préparation électrophorétique des cathodes à la thorine. Théorie des dépôts. Influence de la nature du bain et de la tension. Polarisation des électrodes et du bain.
2) Étude aux rayons X de l'évolution thermique de la thorine, en particulier de sa cristallisation.
3) Effets des traitements thermiques sur les grandeurs électriques caractérisant la cathode: variations dûes à la cristallisation et à l'activation. L'état de la cathode est parfaitement déterminé par ces grandeurs simples.
4) Variations d'émissivité spectrale et totale.
5) Introduction de la notion de réversibilité des cathodes. Équilibre dynamique obtenu à chaque température.
6) Influences du support, de l'épaisseur,...
7) Évaluation de la conductivité thermique de la thorine.
8) Étude détaillée de l'activation thermique et de l'activation par le passage d'un courant thermionique.
9) Corrélations entre les propriétés thermioniques et les propriétés rayonnantes.
10) Constantes de l'émission et divers facteurs .
11) Déclin réversible sous l'effet du passage du courant et sous l'influence des gaz.
12) Actions sur les conditions de production, de diffusion et d'évaporation de thorium libre. Conséquences. Déplacement des ions, essentiellement des ions thorium.
13) Droit produit par l'évaporation des électrons.
14) Mesure de températures électroniques (supérieures aux températures thermodynamiques).
15) Vérification de la loi de Langmuir. Mesures des différences

de potentiel de contact [illegible]-thorine.
10) Vérifications semi-quantitatives de la théorie (semi-conducteur de type n): évaluation des niveaux énergétiques et des impuretés, interprétation des résultats expérimentaux.
11) Mesures de conductivité, la loi d'Ohm n'est pas satisfaite.
12) Effet redresseur.
13) Effets thermoélectriques, dont la théorie semi-conducteur sous sa forme simplifiée ne peut rendre compte.

Les méthodes utilisées dans ces études étaient relativement simples; nous avons voulu surtout faire quelques études approfondies que nous avons exposées en détail et dont nous avons tiré le plus grand parti possible. Nous ne pouvions toutefois prétendre [illegible] complètement un problème fort complexe: les cathodes à la thorine n'ont rien à envier sous le rapport de la complexité des phénomènes qui s'y produisent aux cathodes à oxydes ordinaires avec lesquelles nous avons eu souvent à faire des rapprochements. C'est aussi pour cette raison que nous avons signalé tous les détails des techniques et des mesures; les résultats d'études ultérieures pourront être ainsi confrontés utilement avec ceux que nous avons obtenus dans des conditions bien définies. Nous avons d'autre part indiqué beaucoup de résultats expérimentaux; il y a en particulier ces mesures qui peuvent prendre par la suite un relief nouveau après de nouvelles recherches, il eût été regrettable de les abandonner par souci de simplification. En ce qui concerne les théories et explications des résultats, nous avons été très prudent en signalant souvent plusieurs interprétations possibles sans prendre absolument parti, nous pensons en effet que beaucoup d'études seront encore nécessaires pour éclaircir divers points; nous avons d'ailleurs quelquefois suggéré des études complémentaires qui seraient du plus haut intérêt.

Citons quelques études complémentaires sur ces cathodes dont l'avenir industriel [illegible] important; nous avons d'abord indiqué [illegible] du point de vue technique en ce qui concerne le support, l'effet des gaz, la durée de vie, la tenue mécanique, des additions intéressantes: ces essais ont déjà donné des résultats satisfaisants. Du point de vue scientifique la thorine [illegible]; en particulier les propriétés optiques méritent d'être étudiées en détail [illegible] et comparaison avec les résultats que nous avons obtenus par des procédés électriques; d'autre part les propriétés photoélectriques et l'émission secondaire de la thorine ont à la fois un intérêt théorique et pratique. Notons enfin du point de vue théorique les études magnétiques (mesures d'effet Hall et mesures de susceptibilité, l'intérêt de ces dernières résultant notamment de ce que la thorine est diamagnétique, tandis que le thorium est paramagnétique). Enfin les mesures de pouvoir inducteur spécifique [illegible] intéressantes au même titre [illegible]

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LE DEVELOPPEMENT DE L'IMAGE LATENTE PHOTOGRAPHIQUE

Vu et approuvé:

Paris, le 1er Juin 1952

Pour le Doyen de la Faculté des Sciences
L' Assesseur :

Robert LEVY

VU
et Permis d'imprimer:

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean SARRAILH